

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ТЕПЛОФИЗИКИ ИМ. С.С. КУТАТЕЛАДЗЕ СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИТ СО РАН)

На правах рукописи



Костогруд Илья Алексеевич

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ГРАФЕНА НА МЕДИ И ПЕРЕНОСА ГРАФЕНА
НА ПОЛИМЕР**

Специальность 01.04.14 –

«теплофизика и теоретическая теплотехника»

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

Кандидат физико-математических наук

Смовж Дмитрий Владимирович

Новосибирск, 2020

Содержание

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	10
1.1 Графен, свойства и перспективы применения	10
1.2 Методы получения графена	11
1.2.1 Графитизация поверхности SiC.....	14
1.3 Синтез графена методом осаждения из газовой фазы (CVD)	16
1.3.1 Плазмохимическое осаждение из паровой фазы	16
1.3.2 Термическое осаждение из газовой фазы.....	17
1.3.3 Кинетика роста графеновых структур	20
1.3.4 Механизм реакции.	23
1.4 Влияние структуры подложки на синтез графена	27
1.5 Кристаллографическая структура меди.....	30
1.6 Перенос графена на полимеры.	31
1.6.1 Химические методы переноса графена (полимеры со слабой адгезией)	33
1.6.2 Механические методы переноса графена (полимеры с сильной адгезией) ..	41
1.7 Метод оптической характеристики графена с окислением подложки.	46
1.8 Заключение по главе	51
Глава 2. Экспериментальная установка для синтеза графена методом APCVD и методы исследования полученных образцов	53
2.1 Экспериментальная установка для синтеза графена методом термического осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении	53
2.2 Исследование графена методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).....	58
2.2.1 Анализ полученных образцов методом спектроскопии КРС.....	62
2.3 Анализ полученных образцов методом оптической микроскопии с окислением подложки.....	64
2.4 Статистическая обработка данных, полученных методом дифракции отражённых электронов (ДОЭ), для анализа структуры медной подложки.....	68
2.5 Методики переноса графена с медной подложки на полимеры	70
2.6 Измерение электрического сопротивления графен-полимерных композитов ..	74
2.7 Заключение по главе	75

Глава 3. Процессы рекристаллизации меди при отжиге	76
3.1 Заключение по главе	85
Глава 4. Влияние условий CVD синтеза на формирование графена на медной подложке	86
4.1 Влияние концентрации метана, температуры и концентрации водорода на синтез графена	89
4.2 Энергия активации роста графена.....	101
4.3 Определение скорости роста графеновых кристаллов с помощью модели Джонсона - Мела - Аврами - Колмогорова.....	103
4.4 Заключение по главе	108
Глава 5. Перенос графена с медной подложки на полимер	109
5.1 Влияние условий переноса на электрическое сопротивление графен-полимерных композитов	109
5.1 Влияние ориентации зерна меди на перенос графена.....	117
5.2 Заключение по главе	124
Заключение.....	125
Выводы	128
Список литературы	129

Введение

Актуальность развития методов получения графена обусловлена его уникальными свойствами. Графен имеет высокую электро- и теплопроводность, прозрачность и механическую прочность, что делает его интересным материалом для многих приложений. Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) на поверхности металлов является наиболее перспективным, для изготовления образцов графена больших площадей в промышленности, благодаря своей эффективности и высокому качеству. Существуют различные методики CVD синтеза такие как: плазмохимическое газофазное осаждение (PECVD), термическое газофазное осаждение при пониженном давлении (LPCVD) и при атмосферном давлении (APCVD) и др. Одним из главных отличий APCVD от LPCVD является длина свободного пробега углеродных радикалов по поверхности подложки. Коэффициент диффузии реагентов по поверхности $D \sim 1/(\text{общее давление})$ гораздо ниже для APCVD по сравнению с LPCVD. В результате этого меньше многослойных графеновых островков появляется в графеновых пленках в процессе роста APCVD. Другой фактор это сублимация металла с поверхности подложки при температурах близких к плавлению. При атмосферном давлении данный процесс в значительной степени подавляется, что позволяет использовать более высокие температуры синтеза по сравнению с LPCVD. Кроме того установки для APCVD менее требовательны к герметизации, что делает этот метод предпочтительным в создании “roll-to-roll” систем для крупномасштабного производства графена. Несмотря на высокую популярность метода APCVD среди исследователей, широкий набор параметров, определяющий процессы роста графенового покрытия, обуславливает существенное различие результатов исследований разных авторов. Наиболее активную дискуссию вызывают вопросы влияния ориентации и размера зерен подложки на синтез графена, и механизмы роста графена при различных соотношениях CH_4/H_2 и температурах. Эти факторы необходимо оптимизировать, чтобы получать желаемое качество графеновых пленок.

Медь считается лучшим выбором в качестве подложки, так как обладает низкой растворимостью углерода, благодаря чему синтез на медных подложках происходит в процессе поверхностной адсорбции. В литературе показано, что характер формирования центров зародышеобразования, скорость роста, а также однородность графена сильно зависят от кристаллографической структуры медной подложки. Для развития методов выращивания пленок графена с определенной плотностью дефектов, крайне важно понимать эволюцию размера и ориентации зерен медной подложки в условиях предварительной термической обработки и в условиях роста графена.

Для большинства приложений, таких как создание гибких сенсорных дисплеев, прозрачных нагревательных элементов, термоакустических преобразователей и т.д. графен, полученный методом CVD, необходимо перенести с металлической подложки, на которой происходил его рост, на целевую подложку. Существует множество технологий переноса графена, среди которых можно выделить основные – химический, пузырьковый и механический методы. Исключительно важно, чтобы качество графена не ухудшалось во время переноса, так как повреждения графена приводят к сильному изменению его свойств и к потере уникальных качеств. Химическое травление металлической подложки, по сравнению с механическим разделением, оказывает более щадящее воздействие на графен. Однако для практического внедрения графена необходимо развивать способы переноса с сохранением металлической подложки для её повторного использования.

Таким образом, на сегодняшний день актуальны исследования, направленные на: развитие методик получения монокристаллической меди из поликристаллической пленки с различной ориентацией путем ее термической обработки в условиях, близких к фазовому переходу жидкость-кристалл, расширение экспериментальной базы режимов термического синтеза графена на меди и расчет термодинамических параметров, определяющих процессы роста графенового 2D кристалла, развитие методов механического переноса графена,

обеспечивающих минимальную дефектность получаемых графен-полимерных композитов.

Целью настоящей работы является определение влияния условий отжига на структуру медной подложки, определение влияния параметров синтеза на рост графена, а также изучение условий переноса графеновых пленок с медной подложки на полимер.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Развить методику APCVD синтеза графена на медной подложке. Исследовать эволюцию поверхностной текстуры меди в процессе её термической обработки при температурах близких к точке плавления меди в атмосферах аргона и водорода. Исследовать влияние температуры синтеза и концентрации газов на структуру графеновых пленок. Определить диапазон параметров для синтеза сплошных пленок однослойного и многослойного графена.
2. Реализовать методики диагностики графена на различных поверхностях, обеспечивающие высокий уровень достоверности.
3. Исследовать влияние термических деформаций и диффузии газов на структуру графеновой пленки при переносе с меди на полимер. Определить роль термических расширений системы медь/графен/полимер, возникающих во время переноса графена с меди на полимер методом горячего прессования. Определить роль диффузии остаточных газовых пузырей через полимер при спекании полимера с графеном.

Научная новизна:

1. Развита методика APCVD синтеза, позволяющая получать сплошные и островковые пленки однослойного и многослойного графена на медной подложке.
2. Впервые экспериментально показано, что при отжиге медной фольги (Alfa Aesar 13382) толщиной 25 мкм происходит формирование кристаллических зерен с

преимущественной ориентацией (001) к поверхности при размерах 50-200 мкм, и с ориентацией (111) при размере более 1000 мкм.

3. Экспериментально показано изменение формы графеновых кристаллов в зависимости от соотношения расходов газов CH_4 к H_2 в смеси синтеза.
4. Впервые экспериментально показано, что основными факторами, приводящими к повреждению графеновых пленок и увеличению их сопротивления при переносе методом горячего прессования на полимер ПЭТ/ЭВА с механическим разделением, являются: температурное напряжение системы «полимер – графеновый слой», формирование газовых пузырей на интерфейсе «графен – термополимер», деформация образцов при разделении.
5. Экспериментально показано, что при механическом разделении существенную роль играет ориентация зерен медной подложки, на которой сформирован графен.

Теоретическая и практическая значимость

В результате проделанной работы определены оптимальные параметры термического синтеза однослойных и многослойных графеновых структур (температура синтеза, расход метана, расход водорода). Определены основные теплофизические механизмы (термическое расширение системы медь/графен/полимер, диффузия остаточного газа через полимер), приводящие к повреждению графеновых пленок и влияющие на изменение их сопротивления, при переносе на полимер методом горячего прессования. Проведенные исследования позволяют получать графен-полимерные композиты с сопротивлением от 1,5 до 8 кОм/квадрат. Данные композиты могут быть использованы в качестве гибких и прозрачных электродов и нагревателей, чувствительных элементов в различных сенсорах, а также в качестве термоакустических элементов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования влияния температуры синтеза и концентрации газов на структуру формирующихся графеновых пленок.

2. При отжиге медной фольги толщиной 25 мкм основным состоянием зерен с размерами 50-200 мкм является кристаллическая ориентация (001) относительно поверхности, а для зерен с размерами более 1000 мкм - ориентация (111).
3. Предложен способ определения скорости роста и зародышеобразования графеновых кристаллов на основе модели Джонсона - Мела - Аврами – Колмогорова.
4. Определены факторы, приводящие к повреждению графеновой пленки при переносе с меди на полимер методом горячего прессования.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных апробированных методов измерений, проведением калибровочных измерений, анализом погрешностей и воспроизводимостью полученных экспериментальных результатов.

Личный вклад состоял в подготовке и проведении всех представленных в диссертации экспериментов, обработке, анализе и интерпретации результатов. Теоретический анализ, подготовка статей для публикаций в рецензируемых журналах и докладов на конференциях были проведены в составе научного коллектива с непосредственным участием автора.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Графен: молекула и 2D-кристалл. 8-12 сентября 2015. г. Новосибирск; Advanced Carbon Nanostructures. June 29 - July 03, 2015. St. Petersburg, Russia; VI Всероссийская конференция молодых ученых - Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии. 11-13 мая 2016 г., Томск, Россия; Russia-Japan conference “Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures – 2016” October 30 – November 3, 2016 Novosibirsk, Russia; XIV Всероссийская школа конференция молодых ученых с международным участием «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики», 22 - 25 ноября 2016 года, Новосибирск, Россия; 13th International Conference Advanced Carbon NanoStructures (ACNS'2017), July 3-7, 2017, - St. Petersburg, Russia; Вторая

Российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл», 7-11 августа 2017 г.; XI Всероссийская научная конференция молодых ученых «НАУКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ» 4-8 декабря 2017 г., г. Новосибирск; Российская конференция и школа молодых ученых по актуальным проблемам спектроскопии комбинационного рассеяния света “Комбинационное рассеяние – 90 лет исследований” 28 мая - 1 июня 2018, г. Новосибирск; Всероссийская конференция «XXXIV Сибирский теплофизический семинар, посвященный 85-летию академика А.К. Реброва», 27-30 августа 2018 г. Новосибирск; XV Всероссийская школа-конференция молодых ученых с международным участием “ АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ТЕПЛОФИЗИКИ И ФИЗИЧЕСКОЙ ГИДРОГАЗОДИНАМИКИ ” 20-23 ноября 2018 г., г. Новосибирск; III Всероссийская научная конференция с элементами школы молодых учёных “ТЕПЛОФИЗИКА и ФИЗИЧЕСКАЯ ГИДРОДИНАМИКА”. Ялта, 10-16 сентября 2018 г.; 14th International Conference “Advanced Carbon Nanostructures” (ACNS’2019) Saint-Petersburg, July 1-5, 2019; Всероссийская конференция «XXXV Сибирский теплофизический семинар» 27–29 августа 2019 г. Новосибирск, Россия; IV Всероссийская конференции «Теплофизика и физическая гидродинамика» 15-22 сентября 2019 г., г. Ялта, Республика Крым.; II Международная конференция молодых ученых, работающих в области углеродных материалов, 29 - 31 мая 2019 года, Москва, г. Троицк; Третья Российская конференция «ГРАФЕН: МОЛЕКУЛА И 2D-КРИСТАЛЛ» 5-9 августа 2019 года, Новосибирск.

Публикации.

Основные научные результаты работы изложены в 9 статьях, опубликованных в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК.

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 138 страниц с 49 рисунками. Список цитируемой литературы содержит 146 наименований.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Графен, свойства и перспективы применения

Углерод – один из самых распространенных элементов на Земле. Он обладает наибольшим разнообразием аллотропных модификаций: алмаз, графит, фуллерен, углеродные нанотрубки, графен и др. Графен – один слой графита, состоящий из шестиугольников, в узлах которых находятся атомы углерода, формирующие гексагональную двумерную (2D) решетку [1]. $\sigma(\text{C-C})$ связь является одной из самых сильных связей в материалах, а внешняя p -связь, обеспечивает электропроводность и слабое взаимодействие между слоями графена или между графеном и субстратом. Один графитовый слой хорошо известен как моноатомный или однослойный графен, два и три графитовых слоя называют двухслойным и трехслойным графеном соответственно. Графен до 10 слоев обычно считают несколькослойным, а 20-30 слоев называют многослойным графеном или нанокристаллическим тонким графитом [1]. Актуальность развития методов получения графена обусловлена его уникальными свойствами. Графен - это материал, который имеет большую удельную площадь поверхности ($2630 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$), высокую внутреннюю подвижность ($200\,000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$) [2], высокий модуль Юнга ($\sim 1,0 \text{ ТПа}$)[3], теплопроводность ($\sim 5000 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$)[4], оптический коэффициент пропускания ($\sim 97,7\%$)[5]. Кроме того, графен можно допировать атомами других элементов, таких как азот, фтор, водород, кислород и др.[6], изменяя его свойства. Все это делает его интересным материалом для многих приложений. Прежде всего, это применения в опто- и наноэлектронике (сенсорные экраны, солнечные элементы, гибкие электронные устройства, высокочастотные транзисторы, логические транзисторы), фотонике (фотодетекторы, оптические модуляторы, лазеры с синхронизацией мод, ТГц генераторы и оптические поляризаторы), композитные материалы, краски и покрытия. Графен рассматривается как перспективный кандидат для замены прозрачных электродов из оксида индия-олова (ITO) [7]. Перспективными применениями графенового покрытия являются прозрачные нагревательные элементы и термоакустические преобразователи.

1.2 Методы получения графена

В последние годы были разработаны различные методы [8] для синтеза графена: механическое расщепление [9], химическое расслоение [10], химический синтез [11], термическое газофазное осаждение (CVD) [12], дуговой синтез [13]. Существуют менее популярные методы, такие как разворачивание нанотрубок [14] и микроволновой синтез [15]. Все методы синтеза имеют свои достоинства и недостатки, кроме того графеновые образцы, полученные разными методами, отличаются по свойствам. Все это необходимо учитывать в зависимости от конечного применения графена. Методы синтеза графена можно разделить на группы, как показано в блок-схеме на рис.1. В процессе сверху вниз графен или модифицированные графеновые листы получают путем разделения/эксфолиации графитовых или графитовых производных, таких как оксид графита (GO) и фторид графита. К группе “снизу-вверх” относятся подходы в которых сборка графеновых листов осуществляется непосредственно из элементов «низшего порядка» (атомов и молекул), полученных из прекурсоров.



Рис. 1. Схема классификации методов синтеза графена [16].

Таблица 1. Параметры графеновых структур, полученных различными методами [7].

Метод	Размер кристаллита (мкм)	Размер образца (мм)	Подвижность носителей заряда (комнатн. темп.) ($\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$)	Применения
Механическое отслаивание	>1000	>1	$>2 \times 10^5$ и 10^6 (при низкой темп.)	Исследования
Химическое отслаивание	$\leq 0,1$	-	100 (для слоя из перекрывающихся др. др. хлопьев)	Покрытия, краски/чернила, композитные материалы, прозрачные проводящие слои, конденсаторы, биоприложения
Химическое отслаивание через оксид графена	~ 100	-	1 (для слоя из перекрывающихся др. др. хлопьев)	Покрытия, краски/чернила, композитные материалы, прозрачные проводящие слои, конденсаторы, биоприложения
CVD	1000	~ 1000	10000	Фотоника, нанoeлектроника, прозрачные проводящие слои, сенсоры, биоприложения
SiC	50	100	10000	Высокочастотные транзисторы и др. электронные устройства

Графен впервые был получен в виде мелких чешуек порядка нескольких микрон методом механического отшелушивания графита с использованием скотча [9]. Этот метод позволяет получать отдельные чешуйки графена высокого качества, но для массового производства он не подходит, так как не позволяет

масштабировать процесс. В способе химического отшелушивания диспергированный в растворе графит расслаивается путем добавления щелочных ионов между слоями графита. Химический синтез представляет собой процесс, который состоит из синтеза оксида графита, диспергирования в растворе с последующим восстановлением гидразином. CVD синтез, в котором разложение прекурсора происходит под действием высоких температур, называется термическим CVD. А когда активация прекурсора происходит с помощью плазмы, называется плазмохимическим CVD или PECVD. Для крупномасштабного производства графена термический CVD метод оказался более интересным. Эпитаксиальным методом синтеза графена называют термическую графитизацию поверхности SiC. Ограничением этого метода является высокая температура процесса и отсутствие возможности переноса на любые другие подложки. Процессы химического синтеза обычно являются низкотемпературными, это позволяет изготавливать графен на различных типах подложек при температуре окружающей среды, что особенно важно для полимерных подложек. Графен большой площади, синтезированный в этом процессе, получается неоднородным и диспергированным. Кроме того, неполное восстановление оксида графита (RGOs), приводит к последующему снижению электрических свойств в зависимости от степени его восстановления. Термические методы CVD синтеза перспективны для изготовления крупногабаритных устройств, и подходят для будущей комплементарной металл-оксидной полупроводниковой (КМОП) технологии путем замены Si [17]. Таким образом, метод термического CVD подходит для создания однородного слоя графена, который может быть нанесен на металлические поверхности, а также может быть перенесен на широкий диапазон подложек.

1.2.1 Графитизация поверхности SiC.

Карбид кремния (SiC) является одним из самых распространенных материалов, используемых для «силовой электроники». Эпитаксиальный термический рост на поверхности кристаллического карбида кремния (SiC) является одним из наиболее дорогих методов синтеза графена. Термин «эпитаксия» происходит от греческого, префикс *epi* означает «через» или «на», а *taxis* означает «порядок» или «расположение». Процесс называется эпитаксиальным ростом, когда на монокристаллической подложке осаждается эпитаксиальная монокристаллическая пленка. Существует два главных процесса эпитаксиального роста в зависимости от субстрата, гомоэпитаксиальный и гетероэпитаксиальный рост. Если подложка и нанесенная на неё пленка, представляют собой один и тот же материал, то пленка называется гомоэпитаксиальным слоем, а если пленка и подложка представляют собой разные материалы, то она называется гетероэпитаксиальным слоем. В работе [18] было описано образование графитовых слоев на поверхности пластины SiC в процессе сублимации атомов Si. Первые работы по получению графена при термическом разложении поверхности подложки SiC описывали образования поликристаллических слоев графена, ориентированных случайным образом [19]. Сейчас имеются работы, в которых описаны процессы контроля над количеством и ориентацией образующихся слоев графена [20]. Механизм эпитаксиального роста графена на поверхности SiC схематически изображен на рис.2. Когда подложку SiC отжигают при высоких температурах (1000-1600°C) в атмосфере высокого вакуума, атомы Si испаряются с поверхности, а оставшиеся атомы C образуют графеновые слои. Характеристики и морфологические свойства эпитаксиального графена зависят от того на какой грани SiC пластины он выращен. Пленки, растущие на C-грани, имеют толщину в несколько слоев, разориентированных друг от друга, и выглядят как отдельные чешуйки. В противоположность этому пленки, выращенные на Si-грани, имеют однородный вид. Часто они состоят из однослойного или двуслойного графена.

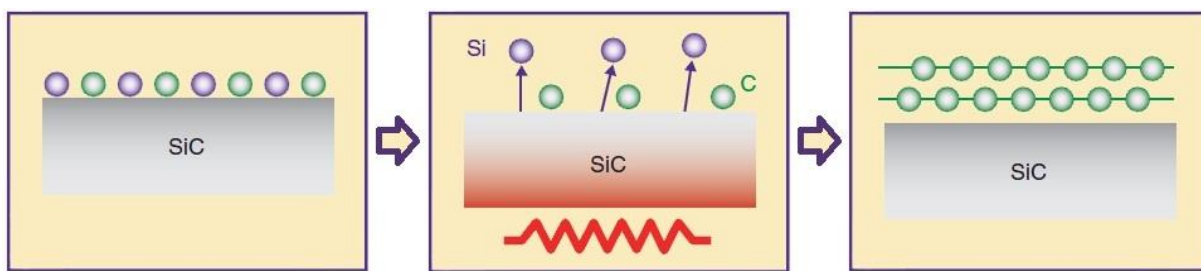


Рис. 2. Схематическое изображение метода термического разложения SiC [18].

Эпитаксиальный рост графена на SiC представлен как очень перспективный метод для крупномасштабного производства и применения в электронике. На основе SiC-графена создали высокочастотную электронику, светоизлучающие устройства и твердотельные радиоустройства [21]. Были изготовлены высокопрофильные транзисторы из графена размера SiC пластины [22]. Также были созданы высокочастотные транзисторы с частотой отсечки 100 ГГц [23], выше, чем в современных Si-транзисторах с такой же длиной затвора. Графен на SiC был использован в исследовании квантового эффекта Холла (QHE) [24].

Качество графена, полученного таким способом, может быть очень высоким, с размером кристаллитов достигающим сотен мкм. Основными недостатками этого метода являются высокая стоимость SiC пластин и использование высоких температур (выше 1000°C), которые напрямую не совместимы с технологией кремниевой электроники. Поэтому этот метод не подходит для промышленного производства.

1.3 Синтез графена методом осаждения из газовой фазы (CVD)

Химическое осаждение из паровой фазы включает в себя химическую реакцию, при которой молекулы прекурсора активируются, и переходят в газообразное состояние, из которого осаждаются на подложке. Прекурсор изначально может находиться в твердом, жидком или газообразном состоянии. Подложки могут иметь аморфную, моно- или поликристаллическую структуру, а в некоторых случаях находятся в расплавленном состоянии. Они выполняют функцию катализатора либо просто матрицы. В зависимости от способа активации прекурсора, способа осаждения пленки и вида подложки существует много различных типов CVD процессов: термический, плазменный (PECVD), с холодной стенкой, с горячей стенкой, реактивный и другие.

1.3.1 Плазмохимическое осаждение из паровой фазы

В методе плазмохимического осаждения из паровой фазы (PECVD) в вакуумной камере генерируется плазма, из которой осаждается тонкая пленка на поверхность подложки. Этот процесс включает в себя химическую реакцию газов прекурсоров. В системе PECVD используется радиочастотное, микроволновое и индуктивное воздействие для генерации плазмы. Синтез можно проводить при относительно низкой температуре, более приемлемой для крупномасштабного промышленного применения, а также для изготовления графена без применения катализаторов [25]. Хотя зачастую необходимы дорогостоящие газофазные прекурсоры. Первый синтез графеновых листов данным методом был представлен в работе [26]. Для производства моно- и многослойного графена методом PECVD используют подложки из различных материалов, таких как Si, SiO₂, Al₂O₃, Mo, Zr, Ti, Hf, Nb, W, Ta, Cu и нержавеющая сталь. К примеру, в работе [26] использовались следующие условия синтеза: время осаждения 5-40 мин., при мощности генератора плазмы 900 Ватт, 10 н.см³/мин общего расхода газа, давления внутри камеры ~ 12 Па, газовая смесь 5-100% CH₄ в H₂, и 600-900°C температура подложки. Для комплементарных металлооксидных полупроводниковых (КМОП) устройств

необходимо снизить температуру. Снижение температуры синтеза, за счет использования PECVD метода, широко используют для роста нанотрубок и аморфного углерода [27,28]. В работе [29] использовалась индуктивно связанная плазма (ИСП) в CVD методе для выращивания графена на 150-миллиметровых Si-пластинах. Полученные таким методом пленки обладали высокой однородностью и хорошими транспортными свойствами (до $9000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$).

Метод PECVD показал универсальность синтеза графена для различных подложек, тем самым расширяя область применения. Будущие разработки этого метода должны улучшить контроль толщины слоев графена и развить методы масштабирования производства.

1.3.2 Термическое осаждение из газовой фазы

Данная работа посвящена методу термического AP-CVD синтеза графена. Далее будут рассмотрены механизмы роста графена на переходных металлах (в частности на меди) и проанализировано влияние параметров синтеза на качество графеновых покрытий. Основные параметры синтеза — это давление газовой среды (различают синтез при низком LP-CVD [30] и атмосферном AP-CVD [31] давлении); материал подложки, его чистота, размер кристаллитов и их ориентация; состав газовой смеси (тип углеродного прекурсора, буферные газы и водород); температура синтеза.

Исследования методов CVD синтеза остается актуальной задачей, несмотря на широкую апробацию в научной литературе. Особенностью данных методов является высокая чувствительность к параметрам, что позволяет с одной стороны управлять процессами синтеза, с другой приводит к трудности сопоставления результатов, полученных различными авторами. На настоящий момент основное внимание исследователей направлено на контроль количества слоев и увеличение размера 2D-кристаллов графитовой плоскости.

Для дальнейшего рассмотрения опишем основные стадии процесса синтеза [32]:

1. Фаза нагрева: нагрев катализатора-подложки в контролируемой атмосфере до температуры предварительного отжига.
2. Фаза отжига: поддержание температуры и газовой атмосферы, в которой уменьшается (разглаживается) и модифицируется поверхность катализатора. К аспектам морфологии подложки относятся шероховатости поверхности, кристаллическая ориентация, размер зерна металлического катализатора. Испарения металла следует избегать насколько это возможно.
3. Фаза роста: ввод углеродосодержащего прекурсора и рост графена на подложке-катализаторе. Существуют различные стратегии роста графеновых пленок, одно- или многоступенчатые. Во время шагов 1-9 (рис. 3) можно изменять такие параметры, как давление, смесь газов, время экспозиции, температуру, расход газа и т.д. Важно учитывать, что в зависимости от природы катализатора (растворимость, каталитическое действие, и т.д.), формирование графена возможно не в фазе роста, а в последующей стадии при охлаждении (характерно для никеля).
4. Фаза охлаждения: охлаждение реактора в атмосфере аналогичной стадии отжига или стадии роста, пока температура в реакторе не опустится ниже 200°C , чтобы предотвратить окисление поверхности катализатора, не покрытого графеном, и избежать функционализации кислородсодержащими группами непосредственно графенового покрытия. При использовании подложек с высокой растворимостью, динамика стадии охлаждения имеет решающее значение в контроле роста.
5. Заключительная фаза: заполнение реактора инертными газами до атмосферного давления и его открытие.

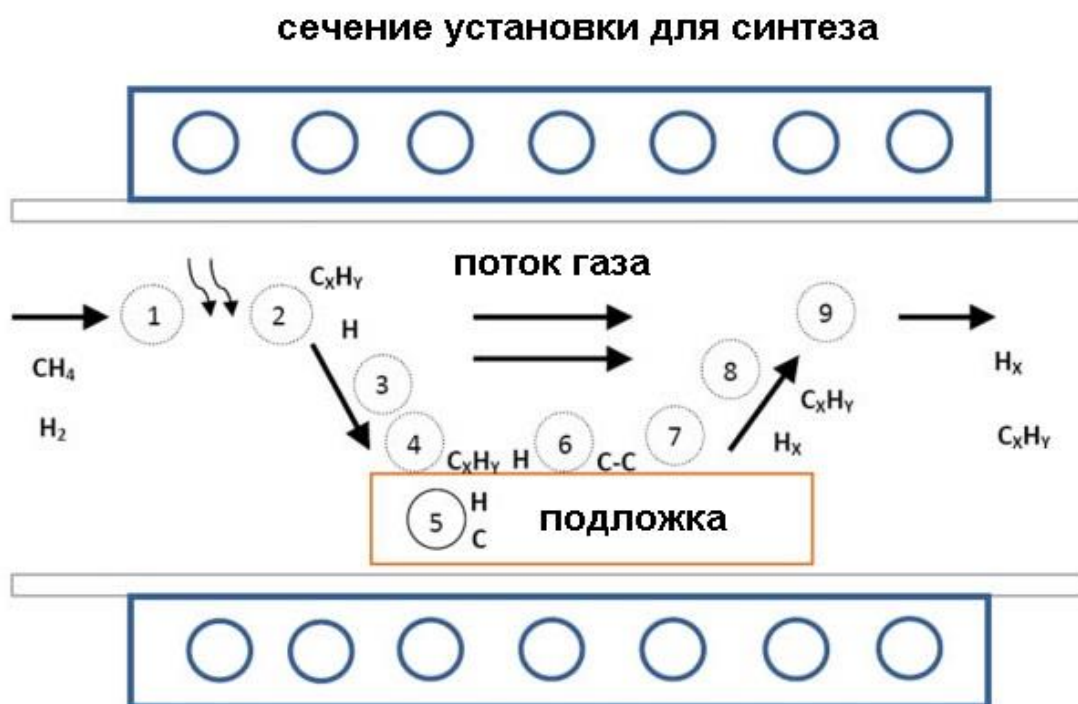


Рис. 3. Принципиальная схема установки термо-CVD. 1) перенос реагентов посредством вынужденной конвекции; 2) термическая активация; 3) транспортировка путем диффузии газа из основного газового потока через пограничный слой; 4) адсорбция реагентов на поверхности подложки; 5) растворение и объемная диффузия веществ в зависимости от растворимости и физических свойств подложки; 6) рост пленки, включающий в себя процессы термической активации на поверхности, химического (каталитического) разложения, поверхностной миграции к местам крепления, внедрения и другие гетерогенные реакции на поверхности; 7) десорбция побочных продуктов от поверхности; 8) транспортировка побочных продуктов в результате диффузии через пограничный слой и обратно в основной газовый поток; 9) транспортировка побочных продуктов под действием вынужденной конвекции из зоны осаждения [32].

1.3.3 Кинетика роста графеновых структур

В качестве источника углерода обычно применяют углеводородные реагенты, наиболее широко используют метан (CH_4). Из-за сильных C-H связей в молекуле метана (440 кДж/моль), его тепловое (некаталитическое или не активированное плазмой) разложение (шаг 2 на рис. 3) происходит при очень высоких температурах ($> 1200^\circ\text{C}$) [33]. Для снижения температуры разложения метана, широко используются различные катализаторы переходных металлов (например, Fe, Co, Ni, Cu). Каталитический эффект наблюдается в большей или меньшей степени, когда CVD-синтез графена производится на металлах при температурах $< 900^\circ\text{C}$. Некаталитическая активация незначительна при работе в таких условиях [12].

Процесс синтеза существенно зависит от свойств катализатора, в частности, от растворимости углерода при высоких температурах в металле. В статье [34] это подробно описывается на примере Cu и Ni. Предполагается, что синтез на Ni подложках происходит благодаря процессу сегрегации на поверхности (выделение на поверхность), в то время как синтез на Cu подложках происходит в процессе поверхностной адсорбции (рис. 4). Авторы [34] показали, что в случае синтеза графеновых структур на Ni, на начальной стадии в процессе экспозиции подложки, при высоких температурах, в среде углеводородного газа происходит растворение диссоциированного углерода в поверхностных слоях никеля и последующее его выделение на поверхности, при охлаждении подложки (впоследствии для этого этапа используется термин осаждение). В случае синтеза на медных подложках растворение углерода в металле подложки не происходит, основными процессами, определяющими рост, являются диссоциация молекул газа на поверхности меди, в том числе на границах уже сформировавшихся графитоподобных структур, и поверхностная диффузия углерода в область формирования графеновых структур.

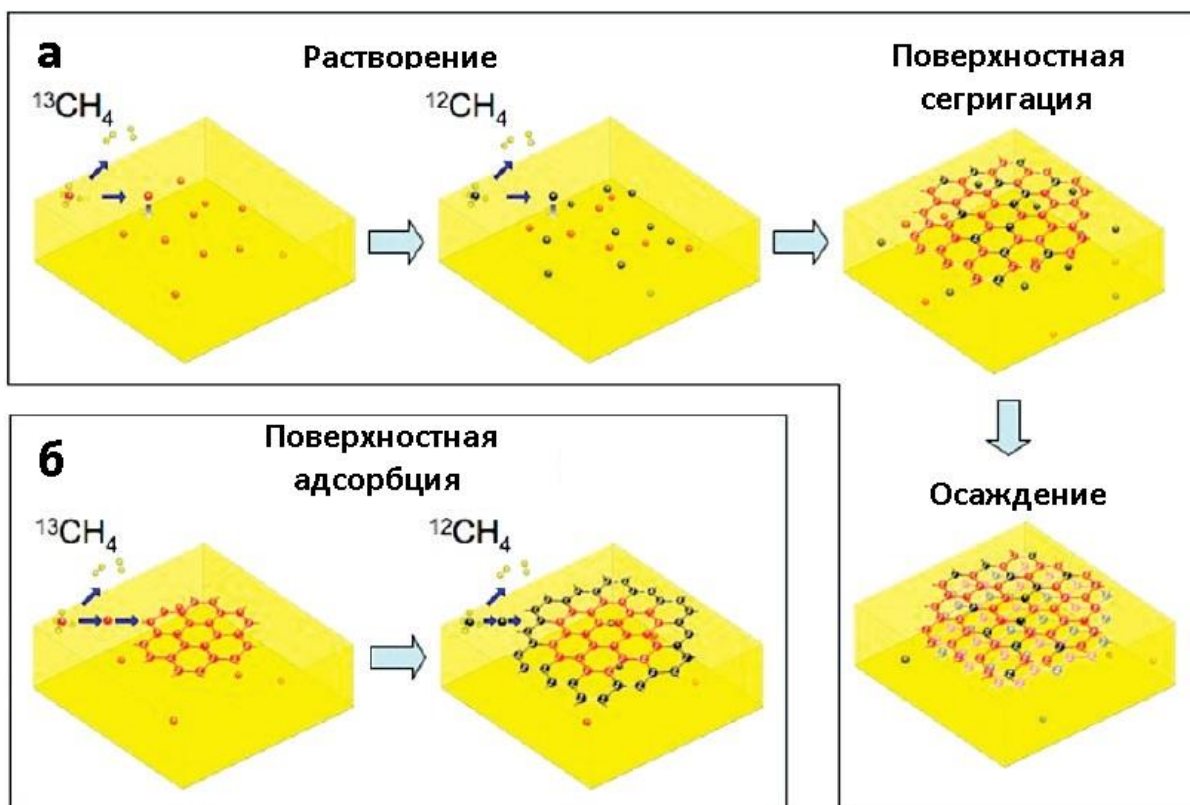


Рис. 4. Схематическое изображение распределения изотопов углерода в графеновых пленках, синтезированных на основе различных механизмов роста с последовательным вводом изотопного углерода. (а) Графен из случайно перемешанных изотопов, который может возникнуть в процессе сегрегации и/или осаждения. (б) Графен с четко разделенными изотопами, который может возникнуть в процессе адсорбции [34].

Для Ni и других переходных металлов с высокой растворимостью углерода (Co, Ru, Ir, и т.д.) так как рост графена происходит в основном в процессе осаждения, при охлаждении, в большинстве случаев получается многослойный графен. Контролировать количество слоев возможно через растворимость и процесс осаждения, которыми можно управлять в какой-то степени параметрами отжига, роста и скорости охлаждения. Среди всех термодинамических параметров, предположительно скорость охлаждения, является решающим фактором в подавлении образования нескольких слоев графена [35].

Поскольку процесс синтеза графена на металлической подложке представляет собой гетерогенную каталитическую химическую реакцию, металл выполняет роли подложки и катализатора. Углеродная пленка, выращенная на поверхности металлической подложки, снижает её каталитическую активность (отравление катализатора). Образование графеновой пленки должно приводить к прекращению реакции. Если весь процесс выполняется на поверхности (адсорбция, разложение, и диффузия молекул), образуется преимущественно монослой графена. Этот эффект известен как "самоограничивающийся" и на сегодняшний день наблюдался только на Cu (при определённых условиях процесса). Стоит упомянуть, что в случае Cu далеко не всегда образуется однослойный графен, также может образовываться многослойный. В работах [36,37] наблюдался эффект существенного замедления роста, при полном покрытии поверхности меди графеном, с образованием небольших областей многослойного графена. Причина изменения скорости роста в том, что рост первого слоя обусловлен поверхностной адсорбцией атомов углерода из газовой фазы на поверхности меди и поверхностной диффузией атомов в область формирования графеновой пленки, а рост последующих слоев возможен только по границам формирующихся плоскостей, зародышами для которых могут служить дефекты предыдущего слоя.

При температуре выше 1200 °C происходит более сложный процесс осаждения. В этом случае реакция разложения начинает развиваться в газовой фазе и должна учитываться наряду с каталитическим разложением. Тоже относится к методам газофазного химического осаждения с активацией плазмой.

1.3.4 Механизм реакции.

Одно из объяснений механизма реакции в зависимости от природы катализатора было предложено, на основании данных спектральной эллипсометрии (СЭ) [38]. В первую очередь, разница в механизме и кинетике роста между Ni и Cu была приписана различной растворимости углерода в Cu и Ni. Однако, механизм показывает более сложные различия. Общая картина механизмов реакций, происходящих во время синтеза, показана на рис. 5. Во время отжига, поверхность катализатора подвергается воздействию молекулярного водорода, так что первый шаг, который необходимо рассмотреть это диссоциативная хемосорбция H_2 на поверхности металла, реакция B2. При одинаковых условиях синтеза графена, этот процесс происходит на поверхности Cu и Ni с разными скоростями. В случае Ni, более вероятно, водород рекомбинирует и десорбируется с поверхности (реакции B2, A1), а в случае с медью, которая обладает гораздо большей растворимостью водорода, происходит растворение газа в металле [38–40]. В этом случае, необходимо насыщение для десорбции молекулярного водорода с поверхности. Таким образом, до воздействия на катализатор углеводородов, поверхность и/или внутренний объем частично покрыты атомарным водородом, который может влиять на скорость формирования зародышей графена [41].

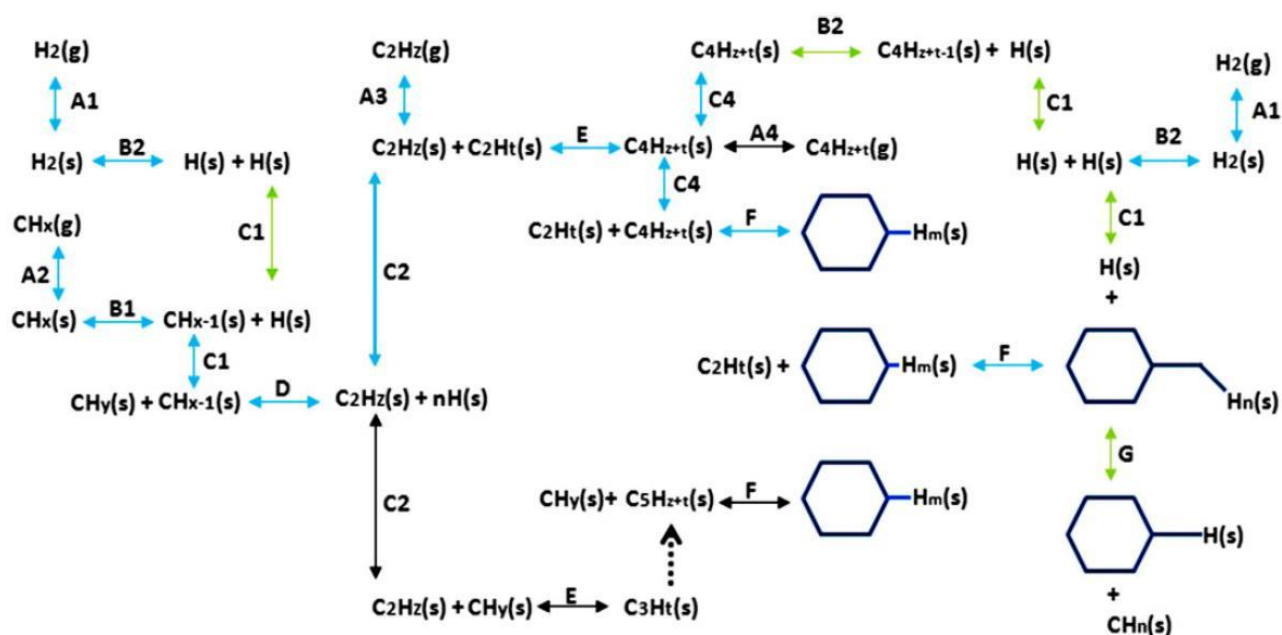


Рис. 5. Схема реакций CVD синтеза графена, происходящих на переходных металлах – катализаторах. Индекс (g) означает газовую фазу, индекс (s) поверхностные участки катализатора. Более вероятные (но не единственные) механизмы реакции описаны синими стрелками z, t, m = 0. Реакция типа А: адсорбции-десорбции. А1, А3 насыщение поверхности водородом способствует десорбции H_2 . В: гидрирование-дегидрирование. Вероятным источником для гидрирования является молекулярный H_2 . С: поверхностная диффузия или миграции, более подходящие для димеров (C_2). Димеры при высокой насыщенности водородом, вероятно, подвергаются десорбции или крекингу. D: димеризации с (или без) одновременным дегидрированием – разложение (крекинг). Димеры с водородом не стабильны при высоких температурах. Е: полимеризация – разложение (крекинг). F: ароматизация - разложение. Сегменты края более стабильны. G: разложение ароматических соединений (действие водорода). Реакции с водородом описаны зелеными стрелками [42].

Далее катализатор подвергается воздействию углеводородов (в большинстве случаев, разбавленных молекулярным водородом). И следующий момент для рассмотрения, это конкурентный процесс между диссоциативной хемосорбцией H_2

и физической адсорбцией и дегидрированием CH_4 на имеющихся участках поверхности катализатора (Ni или Cu), в соответствии с реакциями A1-B2 и A2-B1, соответственно.

Во время последующих шагов происходит каталитическое разложение (CH_4) CH_x (дегидрирование по реакции B1) на поверхности металла. Остается открытым вопрос, в какой именно момент дегидрогенизация прекурсора завершается. Согласно теоретическим расчетам, основанным на теории функционала плотности (DFT) [43–45], вероятно, реакция дегидрирования происходит до $x = 2$ (рис. 9). Диссоциация мономера CH имеет высокий барьер активации при температурах процесса [46]. В случае металлов с высокой растворимостью Ni, предполагается полное дегидрирование и последующая диффузия углерода в объем металла. В случае синтеза графена на поверхности меди более оптимальным путем является реакция D (мономеры преобразуются в димеры с одновременным дегидрированием). Эта реакция выгодна с энергетической точки зрения. Хорошо бы указать упомянутый энергетический эффект и энергию адсорбции (см. текст ниже). Согласно основным принципам расчетов в DFT, C-C димеры являются стабильными на поверхности Cu. Кроме того, углеродные димеры, содержащие водород нестабильны на поверхности с низкой энергией адсорбции [47], даже на дефектах [48], и десорбируются или сразу разлагаются даже при очень низких температурах [49,50], что продемонстрировано в экспериментах методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) [51]. Дополнительные исследования ароматизации ацетилена ($\text{CH}\equiv\text{CH}$) на переходных металлах также показали, что бензольное кольцо не является стабильным на металлической поверхности [52]. Таким образом, в случае Cu, реакцию D с $z = 0$ следует рассматривать наиболее вероятной для осаждения углерода, в этот момент завершается дегидрирование и образование связей C с sp^2 -гибридизацией. Методами DFT также были рассмотрены другие пути, которые включают углеродные димеры, тримеры и тетрамеры, полученные в результате последовательного объединения углерода атом за атомом (реакции E, F). Для уточнения модели зарождения на Cu (111), в статье [53]

рассмотрели роль мобильных димеров углерода в процессе роста графена на Cu. Рассматривались несколько конкурирующих процессов, а именно: (1) образование димеров, (2) миграция димера, (3) диссоциация димеров обратно на отдельные атомы, (4) миграция углерода вдоль поверхности, и (5) миграция атомов углерода в объем. На основании теоретических расчетов, процессы (1) и (2) определены как доминирующие. Более подробно, было отмечено, что образование димеров углерода является экзотермическим, и что миграционный барьер для перемещения димера по поверхности Cu (111) был небольшим ($E = 0,27$ эВ). После того, как димер был сформирован, для его диссоциации необходимо больше энергии, чем для миграции по поверхности. Также в [54] показано, как мигрирующие димеры могут образовывать более крупные графитовые структуры на грани Cu (111). Наблюдалось взаимодействие электронных состояний подложки с σ -связывающей орбиталью димера; было заключено, что должен быть некий фактор, обуславливающий стабилизацию внутренней C-C связи димера углерода, в то же время, снижая его взаимодействие с медью. Это может быть важным механизмом в управлении образованием стабильных и мобильных графитовых фрагментов на меди. Так же в процессе синтеза важно подобрать термодинамические параметры процесса, при которых углеродные соединения на поверхности имеют более низкие химические потенциалы, чем углерод в газовой фазе. Только в этом случае графитовые кольца могут быть стабильными на поверхности, и расти в большие графитизированные фрагменты вплоть до формирования сплошного графенового слоя. После того, как зародыш графеновой структуры стал устойчив на поверхности, дальнейший рост может быть реализован путем присоединения углеродных соединений к графеновым краям. Теоретический анализ реконструкции края графена показал, что его конфигурация влияет на последующее внедрение C. Также кресловидные края (рис. 6) являются более стабильными, чем другие возможные конфигурации ребер и, следовательно, добавление C должно происходить преимущественно (но не только) в виде димеров в эти кресловидные края. После того, как C_2 димер диффундирует к месту кресловидного края и формирует шестиугольник, следующий C_2 димер внедряется в соседнее место кресловидного края и так далее [54].

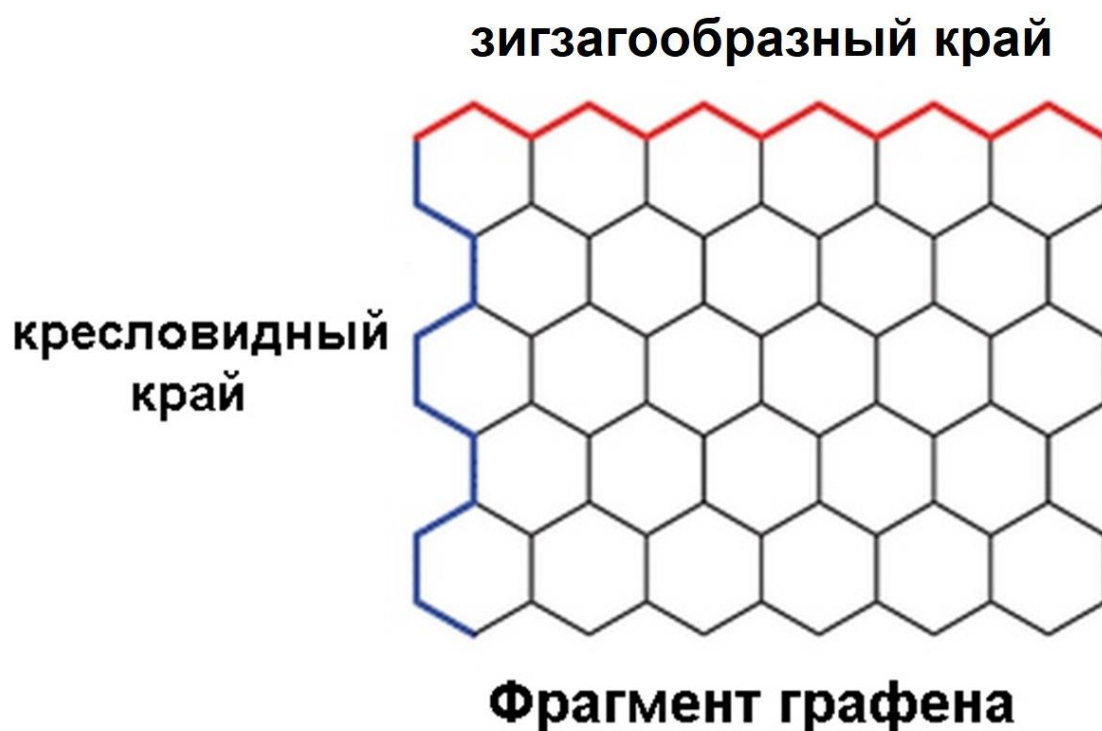


Рис. 6. Кресловидный и зигзагообразный края графенового фрагмента [55].

1.4 Влияние структуры подложки на синтез графена

Графен, синтезированный методом CVD, является поликристаллическим из-за наличия множества центров нуклеации на медных подложках. Границы сшивки 2D-кристаллов в поликристаллическом графене представляют собой области повышенной концентрации дефектов, что в свою очередь отражается на его электрических, теплопроводных и механических свойствах. Поверхность медной подложки содержит в себе множество особенностей, такие как шероховатость, дефекты, примеси, различные размеры и ориентации кристаллов. Все эти параметры могут оказывать сильное влияние на зарождение и рост графеновых 2D-кристаллов. Например, плоские и однородные области приводят к образованию монослойных или двухслойных графеновых 2D-кристаллов, в то время как примеси и наночастицы Cu на поверхности подложки способствуют образованию многослойных графеновых 2D-кристаллов [56,57]. В работе [58] с использованием

ультраплатной и электрополированной медной подложки удалось добиться роста однородного графена, при низкой концентрации метана. Результаты данных работ показывают, что топография/морфология металлической подложки оказывает значительное влияние на однородность графена.

Относительно недавно опубликованы работы, в которых исследовалось влияние ориентации кристаллитов Cu на размер, количество слоев и качество графенового покрытия. В статье [59] группа ученых представила исследования по разработке подхода к контролю ориентации кристаллов Cu для получения графеновых 2D-кристаллов желаемой формы (тетрагона и гексагона). Характер формирования центров зародышеобразования, скорость роста, а также однородность графена сильно зависят от кристаллографической структуры металлической подложки. Графеновые 2D-кристаллы, формирующиеся на зернах меди с различной кристаллографической ориентацией, сшиваются образуя дефектные области, в отличие от графеновых 2D-кристаллов, сформировавшихся на одном зерне. Кроме того, скорость формирования графена на различных гранях кристаллической решетки различается, что может приводить к неравномерному покрытию меди графеновыми слоями.

В [60] было установлено, что семейство кристаллографических плоскостей меди (001) способствует наиболее медленному и с большим количеством слоёв росту. Напротив, поверхности меди с кристаллографической ориентацией (111) обеспечивают быстрый рост однородного монослоя графена с малым количеством дефектов. Такое различие в динамике роста может быть объяснено разностью скорости диффузии атомов углерода на поверхностях с различными ориентациями. Например, поверхность (111) способствует атомам углерода диффундировать быстрее, в отличие от остальных кристаллографических поверхностей, что и приводит к результатам, описанным выше. В ходе работы, авторами [60] были исследованы следующие плоскости: Cu(111), Cu(310), Cu(410), Cu(411), Cu(632), Cu(211), Cu(110) и Cu(001).

Авторами статьи [61] также была продемонстрирована зависимость структуры доменов графена от ориентации кристаллических плоскостей и структуры зерен медной подложки. Как и в [60], в [61] сделан акцент на выращивании графена на кристаллитах меди с индексами Миллера (111). Преимущество семейства данных плоскостей меди по сравнению с другими, например, плоскостями (001), выражается, в частности, в более высокой (на порядок) подвижности носителей заряда в графене, выращенного на данных плоскостях

Однако в работе [62] описывается противоположная картина: плоскости (001) были определены как более предпочтительные для роста графена, помимо этого, авторы показали, что качество графена контролируется активными центрами зародышеобразования, а не атомной структурой медной подложки. Подобные различия в результатах можно объяснить разными условиями CVD синтеза, такими как давление, концентрация газов и температура. Например, в работе [63] также проводились исследования влияния ориентации кристаллитов Cu: было продемонстрировано, что графен формирует однородную гексагональную структуру на Cu (111) и, в то же время, линейную структуру на Cu (001).

Ориентация поверхности кристаллитов катализатора, на котором происходит рост графена, оказывает значительное влияние не только на кинетику роста, но и на свойства графена. Так, путем комплексного анализа образцов с помощью спектроскопии КРС, рентгеновского излучения, атомно-силовой микроскопии и фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением в [64] было установлено, что ориентация кристаллитов меди оказывает крайне сильное влияние на концентрацию носителей заряда и внутреннее напряжение графена. Так, для плоскостей (111) сдвиг уровня Ферми составил ~ 250 мэВ, а механическое напряжение $\sim 0,3\%$.

1.5 Кристаллографическая структура меди

В литературе большинство исследований роста графена на меди было выполнено на металлической фольге, которая была сформирована в процессе холодной прокатки. Основная причина использования поликристаллической фольги вместо монокристаллов состоит в том, чтобы поддерживать относительную дешевизну получения графена большой площади. В связи с поликристаллической природой холоднокатаных фольгированных подложек крайне важно понимать эволюцию размера и ориентации зерен подложки в типичных условиях синтеза графена, для разработки методов выращивания пленок графена большой площади с низкой плотностью дефектов.

Из научной литературы известно, что длительный отжиг поликристаллической фольги приводит к росту её зерен. Однако, данный процесс сильно зависит от газовой атмосферы, в которой происходит отжиг образца, что связано с возможностью уноса примесей, стабилизирующих границы зерен в газовую фазу. Энергетически наиболее выгодным является состояние с минимальной поверхностной энергией границы, которой соответствует ориентация (111) по отношению к поверхности [65]. Тем не менее, в литературе для тонких пленок и холоднокатаных металлических изделий, показано что в ряде случаев зерна на поверхности имеют ориентацию (001). К примеру, в работе [66] показано, что использование аргона в качестве среды отжига (1040 °C), не позволяет добиться получения кристаллитов с ориентацией (111). Напротив, в подобном случае доминирующей является плоскость (001). Однако при отжиге с использованием газовой смеси аргон/водород, большая часть зерен медного образца становится ориентированной плоскостью (111) к поверхности. Использование же чистого водорода без каких-либо примесей, приводит к отсутствию иных плоскостей помимо (111).

Противоположный результат продемонстрирован в работе [67]. Одной из целей авторов было получение монокристалла меди большой площади из промышленной поликристаллической фольги. Для этого в процессе отжига, в

атмосфере чистого аргона, медную фольгу протягивали через горячую (1030 °C) область печи. Авторы полагают, что градиент температур приводил к возникновению “движущей силы”, которая смещала границы медных зерен. Подобная “сила”, проходя вдоль образца, приводила к росту исходного зерна (111), находящегося на острие, оставляя за собой лишь кристаллиты с ориентацией (111).

Таким образом, в настоящий момент вопрос об изменении свойств медной фольги при термообработке в условиях, соответствующих процессам формирования графеновых покрытий остается открытым.

1.6 Перенос графена на полимеры.

Металлическая подложка, на которой происходит CVD синтез графена, исполняет роль катализатора и, обычно, после завершения синтеза, препятствует дальнейшим исследованиям свойств графена (например, электрофизических, так как является проводящей подложкой, или же оптических, являясь непрозрачным материалом). Перенос с металлической подложки на целевую подложку является основным препятствием на пути использования графена [68], при создании гибких сенсорных дисплеев, фотоэлектрических устройств, органических светодиодов, фотодетекторов и т.д. [69]. Существует множество технологий переноса графена, среди которых можно выделить две основных – химический и механический методы [70,71]. Зачастую процесс переноса в химическом методе подразумевает использование полимеров в качестве временного носителя графена с последующим травлением меди в кислоте (например - HNO_3), сушкой и удалением полимера с помощью ацетона или других растворителей [72]. В механическом методе медь удаляется путём её отщепления от поверхности полимера [73]. В данных методах могут использоваться различные полимеры: полиметилметакрилат (ПММА), полидиметилсилоксан (ПДМС), термоадгезивная лента, поликарбонат (поли(бифенол-А карбонат)), полиэтилентерафталат/этиленвинилацетат (ПЭТ/ЭВА) и др. [74–76]. Исключительно важно, чтобы качество графена не ухудшалось во время переноса, в противном случае область применимости материала для

практического использования сужается. Химическое травление металлической подложки, по сравнению с механическим разделением, оказывает более щадящее воздействие на графен. Однако для практического внедрения графена необходимо развивать способы переноса с сохранением медной подложки, для её повторного использования. Это значительно удешевит технологию производства прозрачных электродов.

При механическом отделении меди необходимым условием является обеспечение более сильной, по сравнению с медью, адгезии графенового слоя к полимерной матрице. Это достигается обеспечением контакта полимера с медной подложкой, покрытой графеном, по всей площади и, в том числе формированием химических связей полимер-графен. Не менее важным при переносе, является обеспечение равномерных механических напряжений, которые зависят от толщины меди, толщины полимерной подложки [77] и механизма приложения разрывного усилия.

1.6.1 Химические методы переноса графена (полимеры со слабой адгезией)

Данный класс методов основан на использовании полимеров, адгезии которых недостаточно, чтобы механически отделить графен от подложки, на которой происходил рост, таким образом, травление подложки является обязательной процедурой.

В настоящее время разрабатываются способы переноса с использованием полимерного покрытия, в частности, для графена, синтезированного методом CVD. Часто используемые, в CVD методе, металлы, такие как никель (Ni) и медь (Cu), могут быть вытравлены в растворах $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Например, в работе [35] авторы сообщили, о переносе CVD графена, выращенного на тонкой никелевой подложке (Ni), расположенной на SiO_2/Si , в которой слой SiO_2 и Ni вытравлены в растворах фтористого водорода и FeCl_3 , а сам графен отделён и нанесён на другую подложку. Безусловно, травление может быть проведено без использования полимеров, однако, ультратонкий графен сильно подвержен разрывам и деформации во время травления и переноса, и даже малейшее возмущение приводит к ухудшению его качества. Поэтому многие исследователи предпочитают использовать полимеры во время переноса для снижения подобных возмущений до минимума.

Полимер ПДМС (полидиметилсилоксан) является одним из самых первых полимеров, применённых для переноса графена, выращенного методом CVD. Полимер ПДМС - прочный, инертный, пластичный, устойчивый к воздействию многих растворителей, а также используется в “мягкой литографии” [78]. Однако, наиболее важным качеством является низкая поверхностная энергия данного полимера, которая влияет на адгезию [79]. На рис. 7 схематически изображен процесс переноса графена с использованием полимера ПДМС.

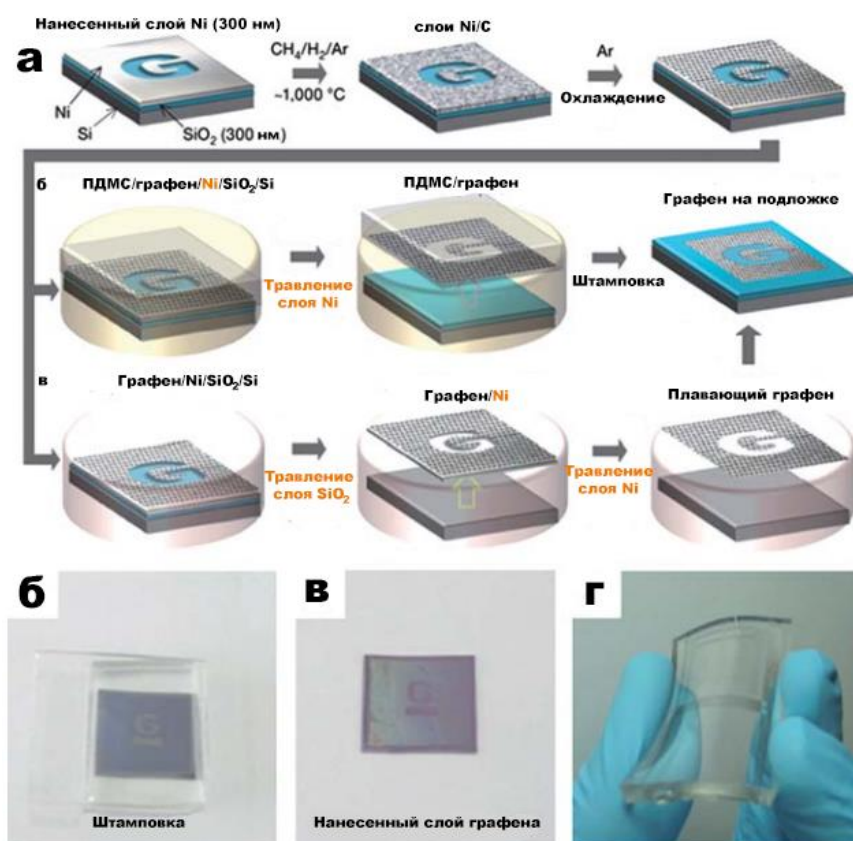


Рис. 7. Процесс переноса пленки графена, выращенной на никелевой фольге с использованием мягкого слоя ПДМС. (а) Схематическая иллюстрация процессов синтеза, травления и переноса для узорчатых графеновых пленок с использованием штамповки ПДМС. (б-г) Фотографии изображений графеновых пленок. (б) Присоединение ПДМС к подложке SiO₂. (в) Отслаивание штампа и перенос пленки графена на подложку SiO₂. (г) Графеновый электрод для прозрачной и гибкой электроники.

Полимер ПДМС выполняет функцию механического каркаса до тех пор, пока травление металла не будет завершено. После этого этапа, графен на ПДМС помещается на подложку, обычно SiO₂/Si или ПЭТ, затем применяется технология “мягкой литографии”. Из-за слабой адгезии ПДМС, графен, входящий в контакт с целевой подложкой, прилипает к ней сильнее, чем к ПДМС, тем самым, отделяясь от полимера и штампуясь на подложку.

ПММА (полиметилметакрилат) – это еще один широко распространенный полимерный носитель, используемый для переноса CVD-графена. ПММА можно легко нанести на графен, выращенный на любой подложке, методом центрифугирования (spin-coating), и переместить на любую подложку. Первоначальные методы переноса ПММА были довольно просты: ПММА наносился, методом спинкоутинга, на графен, выращенный на металле [12] (или на ВОПГ на кремниевой подложке SiO_2/Si [80]), затем металл (или SiO_2) травили, чтобы освободить слои ПММА/графен и располагали на нужной подложке, и наконец, слой ПММА растворяли в ацетоне. Множество проведенных экспериментов, показали эффективность переноса, с помощью полимера ПММА, как многослойного графена, выращенного на никеле (Ni), так и однослойного, выращенного на медной (Cu) подложке.

Однако было обнаружено, что ПММА может вызывать трещины и разрывы в графеновом монослое [35]. Было выяснено, что по мере того, как нанесенный на графен ПММА высыхивается, он образует жесткий каркас, сохраняя неровности и складки на графене, которые могли образоваться во время стадии CVD синтеза и охлаждения графена. Эти неровности могут препятствовать хорошему контакту между графеном и целевой подложкой, в результате чего графен может оторваться, на стадии растворения ПММА. Чтобы это не происходило, было предложено наносить второй слой ПММА [81]. На рис. 8 схематически изображен процесс переноса графеновых плёнок с использованием двойного полимерного слоя ПММА.



Рис. 8. Процессы переноса пленок графена с использованием двойного полимерного слоя ПММА. Изображения, полученные с помощью оптического микроскопа - справа сверху и слева снизу, показывают морфологию графеновых пленок, перенесенных на кремниевую подложку SiO_2/Si .

Растворение, повторно нанесенного полимерного слоя ПММА, ослабляет жесткую форму графена, что позволяет ему плотно прильнуть/прилипнуть к подложке и обеспечить лучший контакт. Графен, перенесенный с дополнительной стадией покрытия полимером, обладал улучшенным качеством, которое заключалось в более низком сопротивлении образца и его высокой оптической прозрачности. В дополнение к этому, контакт между подложкой и графеном был улучшен с помощью термообработки [82]. Этот метод позволил перенести графен с охватом 98% от всей области подложки, с небольшим количеством трещин и дырок. Данный метод стал достаточно надежным выбором для переноса графена на

перфорированные подложки, используемые для спектроскопии комбинационного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии, с целью исследования взвешенных тонких слоев графена.

Но даже при этом улучшении возникла еще одна проблема. Часто, ПММА не полностью растворялся ацетоном и оставался в виде небольших фрагментов. Эти остатки, как правило, вызывают рассеяние носителей зарядов. Это приводит к ухудшению электрических свойств графена, в частности к уменьшению подвижности носителей зарядов [83]. Химические методы очистки полупроводников могут удалить такие полимерные остатки, но подобные процессы способны сильно повредить графен. Альтернативный способ удаления остатков [84,85] включает в себя термический отжиг графена в вакуумной печи в среде H_2 -Ar или H_2 - N_2 при 200-400°C. Результаты измерения электрических характеристик свидетельствуют о сокращении “p-примесей” после термической обработки.

Одна из распространенных техник переноса, часто выполняемая с использованием полимера ПММА, - это послойная укладка множества слоёв графена. Таким способом можно набрать многослойные структуры последовательно с помощью ПММА и меди. Известно, что общее сопротивление графеновых образцов уменьшается с увеличением количества слоев. Укладка трех-четырех слоев графена является распространенной практикой для изготовления высококачественных устройств. Первоначально, для многократной укладки, покрытие полимером ПММА, перенос графена и растворение ПММА выполнялись для каждого слоя графена отдельно [35]. Поэтому, по мере того, как добавлялось всё большее число слоев, количество фрагментов нерастворенного полимера увеличивалось. Это значительно снижало подвижность носителей зарядов и увеличивало сопротивление графеного образца, что отрицательно сказывалось на конечной цели метода многократной укладки графена. В работе [86], чтобы минимизировать количество остатков ПММА и сократить ущерб качеству образцов, был предложен следующий подход. Полимер ПММА наносили только на первый слой графена, выращенный на медной фольге. Медь стравливали и образец

промывали. Далее композит ПММА/графен укладывали на новый слой графена. Отжиг этих слоев при 120°C в течение 10 минут позволял сформироваться π - π связям между двумя слоями графена. После травления медной (Cu) подложки, оставалось два графеновых слоя, поддерживаемых одним слоем ПММА. Повторение данных шагов приводило к формированию многослойных графеновых образцов только с одним слоем ПММА.

Чтобы получить чистую поверхность перенесенного графена, в работе [87] была использована так называемая физическая адсорбция на кремний, без использования какого-либо химического адгезива (рис. 9).

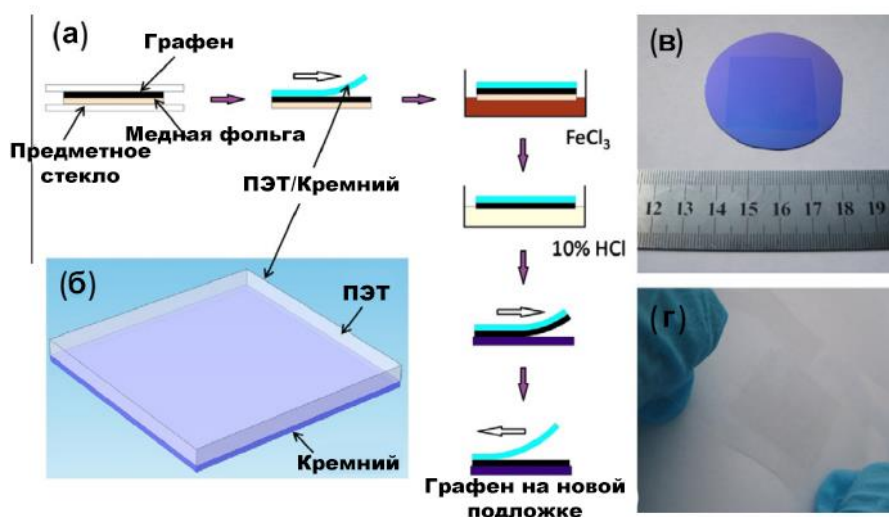


Рис. 9. Схематическая иллюстрация: (а) переноса графена с помощью слоев ПЭТ/кремний. (б) Двухслойная структура, с помощью которой производился перенос. (в и г) фотографии перенесенного графена на подложку SiO_2/Si и плёнку ПЭТ, соответственно.

Адгезия между графеном и кремнием была достигнута силами Ван-дер-Ваальса. Медь стравливалась, и образец помещался на целевую подложку. Из-за слабой адгезии и низкого поверхностного натяжения кремния, графен был успешно перенесен на целевую подложку с чистой поверхностью. Полимер/кремний можно использовать повторно, что снижает стоимость производства, которое задействует

данную методику. Таким образом, этот метод является эффективным способом переноса крупных образцов графена с чистой поверхностью и высоким качеством.

В работе [88] была развита методика Roll-to-roll (рис. 10) для переноса графена. Roll-to-roll - это процесс, обычно используемый в бумажной или металлопрокатной промышленности, где два вращающихся ролика прижимаются друг к другу, сдавливая (а также сильно нагревая) вместе бумагу или металл, которые проходят между ними. Данный процесс легко масштабируется. В то время как полимерные плёнки используются для переноса графеновых образцов небольших размеров, термоскотч, используемый в сочетании с процессом прокатки, обеспечивает перенос графена с большой площади.

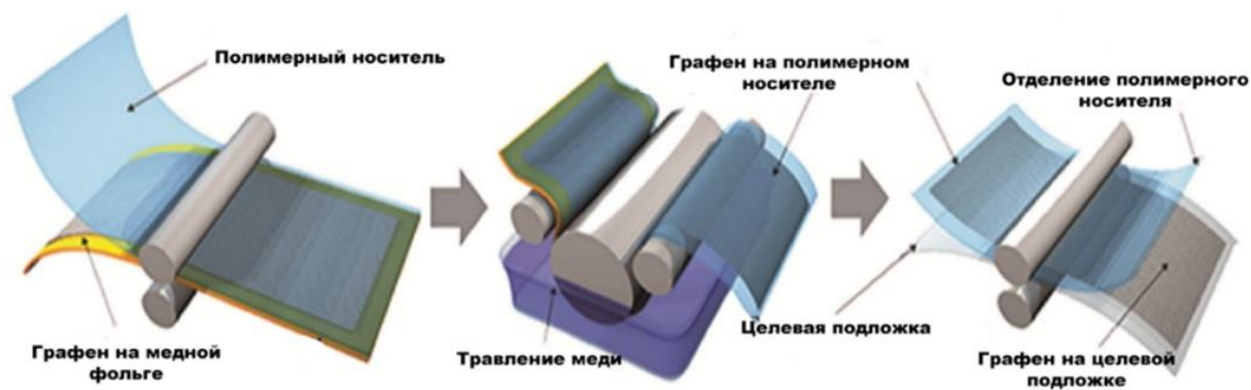


Рис. 10. Схематическое изображение процесса метода "Roll-to-roll": процесс включает в себя прикрепление полимера к подложке графен/медь, последующее травление меди и перенос на целевую подложку. (б) Подобная процедура для полимера ПЭТ/ЭВА

В 2010 году впервые был реализован метод «Roll-to-roll» для переноса листа графена с диагональю 30-дюймов [88]. Термоадгезивная лента прижималась к металлической подложке, покрытой графеном, проходя между двумя горячими валиками, а затем медная фольга удалялась с помощью травителя меди. Графен переносился на целевые подложки благодаря следующим двум валикам, путем его нагревания и отделения термо-адгезивной ленты. В работе [89] также использовался

метод «Roll-to-roll» для переноса графена, полученного с помощью термохимического осаждения из паровой фазы без содержания водорода. Графеновые образцы размером 400×300 мм были перенесены на подложку, сделанную из полиэтилентерефталата (ПЭТ). Сопротивление полученных композитов составило $249 \pm 17 \text{ Ом} \cdot \text{кВ}^{-1}$. Поэтапная укладка графена также может быть выполнена с помощью термоадгезивной ленты аналогично методам на основе ПММА. Графеновый образец, полученный методом «Roll-to-roll» на ПЭТ, обладал подвижностью зарядов - $7350 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$. Однако адгезия последующих графеновых слоев друг к другу очень слабая, поэтому трудно изготовить гибкие устройства на основе графена, где присутствует больше, чем один слой графена.

Повсеместно проводится множество исследований, направленных на то, чтобы полностью избавиться от стадии химического травления металлических подложек, на которых выращивается графен; однако из-за надежности и доступности, полимеры ПММА и ПДМС всё ещё широко используются при переносе графена. Поскольку механическое отшелушивание графена все еще демонстрирует некоторые ограничения, продолжается поиск лучших способов удаления остатков полимера, как и поиск более щадящих химических травителей. Поэтому перенос графена, с использованием полимеров, скорее всего, останется таким же популярным методом ещё некоторое время.

1.6.2 Механические методы переноса графена (полимеры с сильной адгезией)

Полимеры с сильной адгезией чаще всего используются при механическом переносе графена на целевую подложку. В этом методе каталитическая подложка удаляется механически, а не травится в кислотах. Тем не менее, их также можно использовать в методах, подразумевающих использование химического травления.

Одно из наиболее серьезных достоинств механического переноса графена, по сравнению с химическим травлением, заключается в том, что после переноса металлическую подложку можно использовать повторно. Для развития методов производства это крайне важно. Кроме того, типичные травители для никеля (Ni) и меди (Cu), такие как нитрат железа [81], хлорид железа [35], и персульфат аммония [88], оказывают сильное разрушающее воздействие на образцы, экологически опасны и дороги для утилизации. Результаты многих исследований показали, что химические травители загрязняют [90], а также повреждают графен. Поэтому уход от этапа травления, перспективен для повышения качества композитов подложка/графен. Перенос графена, синтезированного методом CVD, без этапа травления можно осуществить с помощью обработки азидами (рис. 11). В работе [91] после CVD синтеза на медной фольге, графен был перенесен на подложку из полистирола размером $1 \times 1,5 \text{ см}^2$, предварительно обработанную плазмой для повышения ее адгезионных свойств. Полистирол (ПС) был выбран потому, что он хорошо изучен, обладает простым химическим составом и, следовательно, может служить модельной подложкой для понимания требований к переносу графена.

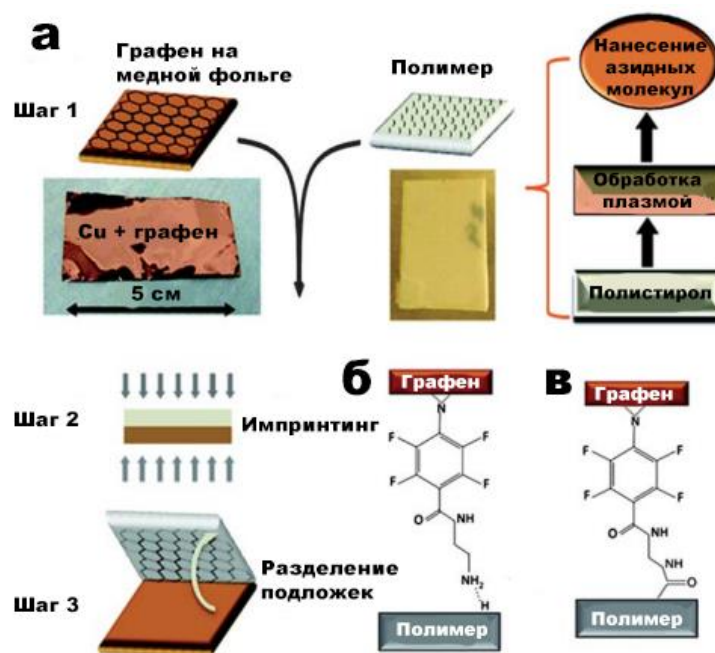


Рис. 11. Перенос CVD-графена с Cu-фольги на полимерную подложку с использованием азидов. (а) Схематическое изображение процедуры переноса, включая покрытие методом “spin-coating”, импринтинг и отделение от фольги Cu. Схема присоединения: (б) (PS H) присоединение водородной связи между TFPA и гидроксил/карбоксильными группами поверхности полистирола, обработанной плазмой; (в) (PS R) ковалентной связи между TFPA и поверхностью полистирола, обработанной плазмой

Также полистирол был выбран, поскольку его естественная адгезия к графену довольно низка. Однако поверхностные свойства полистирола можно систематически изменять для повышения адгезии к графену и обеспечения его переноса. Первым шагом, для изменения адгезии, была функционализация полимера с помощью плазмы, сгенерированной низкоэнергетическим электронным пучком. Было показано, что эта плазма функционализирует только поверхность полимера [92]. Однократное воздействие плазмы углекислого газа было достаточным для введения функциональных групп кислорода, включая гидроксилы, карбоксилы и карбонилы. Однако было установлено, что одной только функционализации, с помощью плазмы, не хватает для достаточной адгезии для переноса. Поэтому, для

усиления адгезии после плазменной обработки, на полимере осаждались соединения, содержащие азидную группу методом погружения, так как азиды образуют сильные ковалентные связи с графеном [93]. Данная процедура позволила использовать соединительную молекулу этиламино-4-азидотетрафторбензоат (TFPA-NH₂), для формирования прямой карбеновой связи с графеном. В данном случае была выбрана молекула TFPA-NH₂, так как данное вещество растворяется в метаноле и позволяет использовать большое количество органических веществ в качестве подложек для переноса графена. Весь процесс переноса длился менее 3 часов. Данный метод промышленно масштабируем. Однако в этом методе графен с подложкой образует ковалентную связь, которая может менять его свойства. Другой аналогичный метод, описанный в работе [94] подразумевал использование тонкого слоя эпоксидной смолы для отслаивания и переноса графена. На рис.12 продемонстрирован процесс переноса монослоя графена с помощью метода механического отслаивания без травления медной подложки. Полиимидная пленка толщиной 50 мкм, используемая в качестве целевой подложки, соединялась с выращенным графеном с помощью эпоксидной смолы. После механического отслаивания графенового слоя и его переноса на целевую подложку, которая может быть использована непосредственно для изготовления графеновых устройств. Оставшаяся медная подложка вновь участвовала в процессе синтеза графена. На ней был сформирован новый графеновый монослой. Этот процесс переноса без травления может повторяться многократно без потери или повреждения медной подложки.

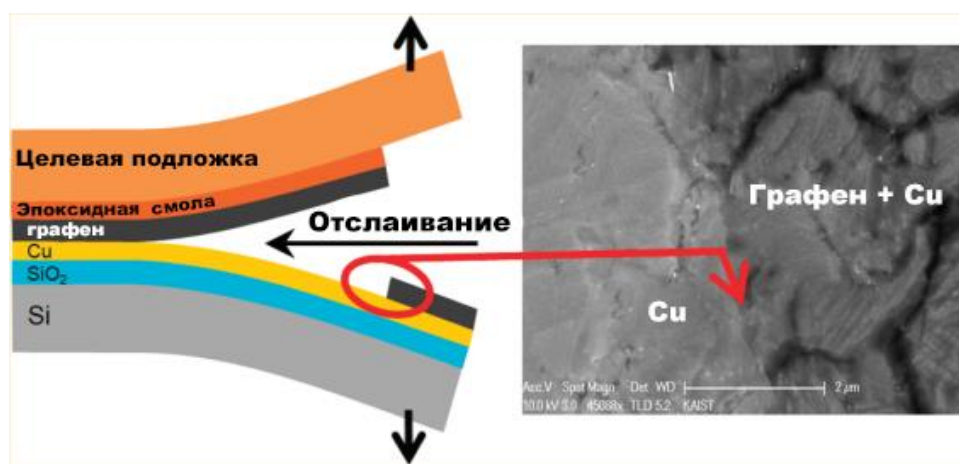


Рис. 12. Схематическое изображение процесса переноса графена на целевую подложку с использованием метода механического отщепления.

Поскольку вышеописанные процессы происходят без травления подложки, на которой производится синтез графена, она может использоваться многократно без значительного ухудшения качества. Все методы механического отщепления графена подразумевают использование промежуточного вещества, играющего роль “клея”, чтобы прикреплять графен к желаемой подложке. Подобные клеящие вещества могут загрязнять графеновые образцы. Разработка способов их удаления/очистки представляется крайне важным шагом на пути широкомасштабного производства с использованием графена, перенесённого методом механического отслаивания.

Очень важно достичь хорошего контакта между графеном и целевой подложкой для получения высокой степени адгезии между ними. Для этого был разработан механоэлектротермический метод [95], обеспечивающий плотный контакт между графеном и подложкой-мишенью с помощью механического прессования при умеренном нагреве, а также с помощью электростатической силы. В работе [95] в качестве целевой подложки использовалось стекло. После приведения в контакт медной подложки, покрытой графеном и стекла, подавалось высокое напряжение сверху и снизу плоскости, полученного образца. В результате этого, Na_2O и K_2O , содержащиеся в стекле, начинали разлагаться на ионы Na^+ , K^+ и O_2^- . Na^+ и K^+ мигрировали к катоду, а оставшиеся ионы O_2^- , генерировали

высокие электростатические силы между стеклом и графеном, что в конечном счете приводило к образованию ковалентных связей С-О. Данная химическая связь обладает более высокой адгезионной силой, нежели та, которая возникает между медью и графеном. Таким образом, за короткое время (около 30 минут), монослойный графен 7×7 см² был перенесен на целевую подложку.

В работе [96] использовали метод «Roll-to-Roll» для переноса графена, выращенного на никелевой подложке, на ПЭТ/ЭВА-подложку (рис. 13). Термоклей этиленвинилацетат (ЭВА) выступал в качестве адгезионного слоя между графеном и целевой подложкой. Последовательно пройдя через горячие и холодные валики, графен был успешно перенесен с никелевой на ПЭТ-подложку. Во время этого процесса химический травитель не использовался, поэтому был реализован полностью “сухой” перенос.

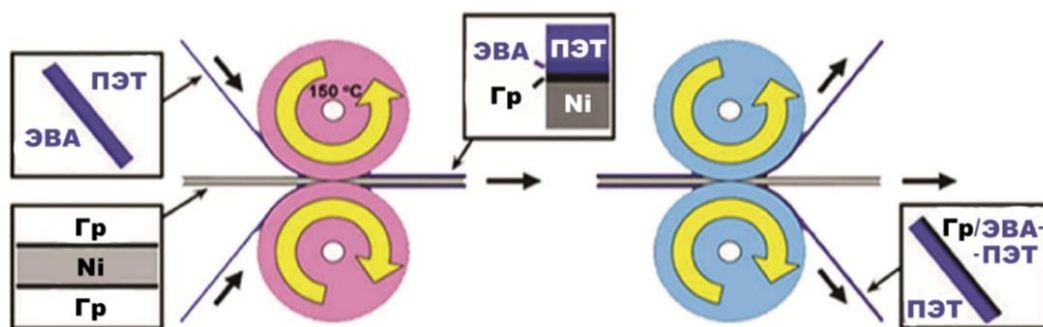


Рис. 13. Схема метода “Roll-to-roll” для переноса графена с никелевой фольги на полимер ПЭТ/ЭВА, без химического травления подложки.

Метод «roll-to-roll» подходит для гибких подложек, но во время выполнения всего процесса прокатки существует вероятность того, что скорость будет слишком высокой или же подложка, на которую происходит перенос, слишком жесткая, что в итоге может привести к большому напряжению и вызвать повреждение слоев графена, создавая трещины или дыры. Кроме того, точно так же, как ПММА, термоскотч может оставлять фрагменты, загрязняющие образец [88]. Чтобы адаптировать перенос промышленных масштабов с использованием термоскотча на

жесткие подложки, было предложено использовать метод горячего прессования [97]. Вместо прокатки термоскотча/графена/подложки через нагретые валики, образец просто прессуют большой горячей плитой - сверху и снизу. Это исключает возможность разрушения структуры графена сдвиговым напряжением, и данный метод можно использовать для подложек любой толщины и размера. Развитие методов “Roll-to-roll” и “Hot-press”, обеспечит возможность производства графена в промышленных масштабах в ближайшем будущем.

1.7 Метод оптической характеристики графена с окислением подложки.

В работе [98] представлена методика оптической характеристики графеновых покрытий, полученных в результате CVD синтеза, непосредственно на металлической подложке при помощи простого процесса термического отжига. Данная техника стала возможна благодаря замечательным свойствам графена, таким как термическая и химическая стабильность (до 400 °C на воздухе) [63], непроницаемость для газов, и оптическая прозрачность в видимой области спектра. Суть методики заключается в том, что термический отжиг в атмосфере, содержащей кислород ускоряет процесс окисления меди, при этом медь, покрытая графеном, остается неизменной, так как графеновое покрытие препятствует контакту меди с окислителем. Формирующаяся оксидная пленка приводит к формированию интерференционной картины. Это увеличивает цветовой контраст между оксидом меди и не окисленной медью, в результате чего области, покрытые графеном, становятся видимы под оптическим микроскопом (рис. 14). С помощью этого простого метода можно получать данные о характере графеновых покрытий, степени покрытия, форме и размере графеновых доменов, определять центры зарождения доменов и т.д.

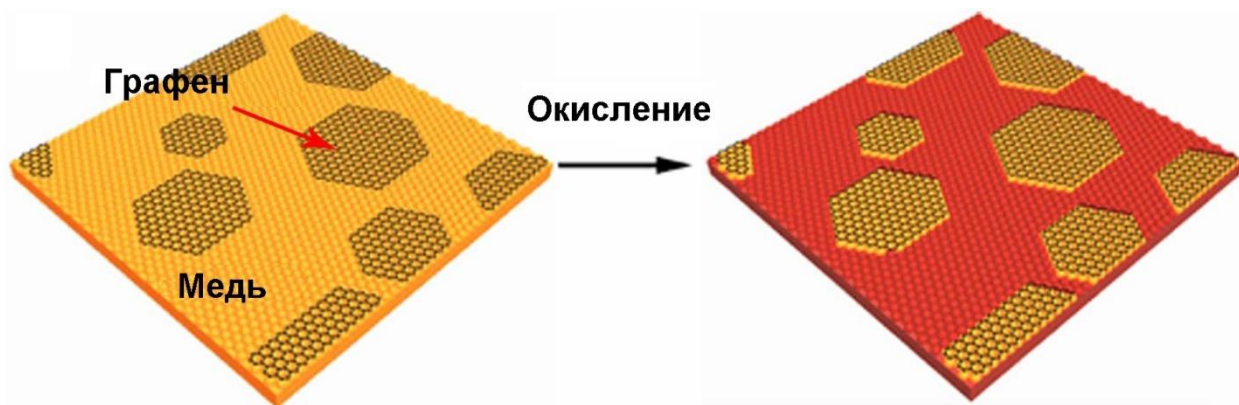


Рис. 14. Схематическое изображение оптической характеристики графеновых доменов, непосредственно на медной фольге после окисления [98].

В статье [98] исследовались образцы, полученные с помощью LP-CVD на меди, с различной степенью покрытия. После синтеза образцы отжигались 6 минут при температуре 160 °С на воздухе. После чего проводился анализ покрытия образцов при помощи спектроскопии КРС (с длиной волны лазера 632,38 нм), оптической микроскопии, СЭМ, оптической микроскопии с переносом на подложку SiO₂/Si (рис. 15). Для изучения состава поверхности (рис. 15а) с тёмной области, отмеченной красным кружком, и светлой области, отмеченной синим кружком, были сняты КРС спектры (рис. 15б). Спектр комбинационного рассеяния светлой области (синий кружок) показал четкие G (1580 см⁻¹) и 2D (2660 см⁻¹) пики графена с незначительными пиками, приписываемыми оксидам меди и D линии графена. Это доказывает, что процесс отжига при температуре 160 °С является неразрушающим для графена. В спектре комбинационного рассеяния полученного с темной области подложки (красный кружок), присутствуют множественные пики с 150 до 800 см⁻¹, которые соответствуют различным оксидам меди-Cu₂O (153, 196, 218, 525 см⁻¹), CuO (411 , 635 см⁻¹) и Cu(OH)₂ (418, 800 см⁻¹) (рис. 23б) [99]. Это подтверждает, что поверхность меди, не покрытая графеном окисляется в процессе отжига. Также для исследования поверхности была снята пространственная карта интенсивности полосы CuO на 635 см⁻¹(рис. 15в) с области выделенной черным квадратом (20 x 20 мкм, рис. 15а). Судя по данным комбинационной карты пики 635 см⁻¹ (CuO) и КРС

спектрам светлая область соответствует графеновому домену и не подвергается окислению при отжиге. Таким образом, окисление происходит только на поверхности меди, не защищенной графеном. Образование оксидов меди сопровождается значительными изменениями в цвете, благодаря чему графен становится оптически различим на подложке. Для сравнения на рис. 15 (г-е) представлены изображения поверхности подложки, частично покрытой графеном и отожженной на атмосфере (г) - оптическая микрофотография, (д) - СЭМ изображение; (е) - оптическая микрофотография графеновых пленок, перенесённых на подложку SiO₂/Si 300 нм.

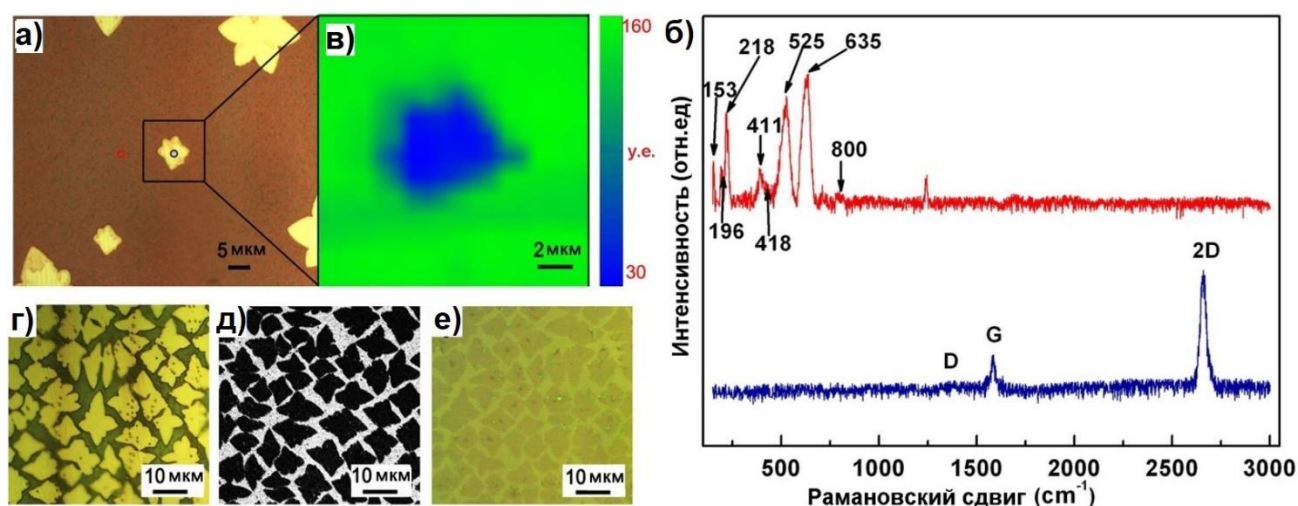


Рис. 15. Анализ образцов после термического отжига. (а) оптическая микрофотография поверхности образца, частично покрытого графеном после отжига; (б) спектры КРС областей, выделенных красным и синим кружком на фото (а), соответственно; (в) пространственная комбинационная карта интенсивности полосы CuO (635 см⁻¹), снятая с поверхности (20μм x 20 μм) выделенной на фотографии (а) черным квадратом; (г) изображение с оптического микроскопа и СЭМ-изображение одного и того же образца, частично покрытого графеном после отжига. (е) оптическая микрофотография графеновых пленок, которые были перенесены на подложку SiO₂ / Si толщиной 300 нм. [98].

В работе [98] предложен способ окисления подложки при помощи раствора перекиси водорода. Для этого образец помещали в 15% раствор H_2O_2 на 30 минут, после чего высушивали.

Подобная техника изучения графенового покрытия при помощи оптической микроскопии с окислением подложки была представлена в статье [99]. В ней окислительный отжиг проводился при температуре 200°C на протяжении 4 часов, а в качестве подложки для синтеза графена использовали медную и медно-никелевую фольгу. В заключении сделан вывод, что графен играет роль молекулярно-диффузионного барьера между средой и металлом.

В работе [100] исследовали способность графенового покрытия препятствовать окислению меди. В качестве материала исследования использовали медную фольгу, покрытую графеном. Использовали LP-CVD метод, для получения не сплошного графенового покрытия на меди (оставались области чистой меди между графеновыми островками). В эксперименте образцы чистой меди и покрытой графеном загружали в печь и выдерживали при температуре 120°C в течение 2.5, 4, 17, 42.5, 75.5 часов, при атмосферном давлении в воздушной среде. После этого образцы сравнивали визуально и измеряли толщину образовавшегося оксидного слоя методом эллипсометрии (рис. 16). До 1000 мин. выдержки, на покрытой графеном, меди оксидный слой не был обнаружен. После происходило слабое окисление. Предполагается, что кислород может проникать через дефекты на границах графеновых островков.

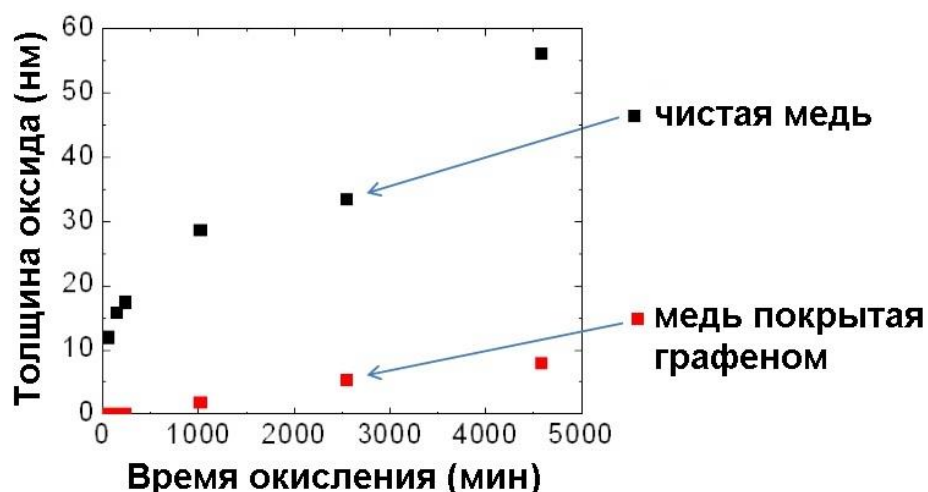


Рис. 16. Сравнение скорости окисления медных подложек непокрытых и покрытых графеном, при температуре отжига 120 °C [100].

Также проводились эксперименты с медью, частично покрытой графеном. Образцы выдерживались в печи при 190 °C в течение 0.5, 4, 13.5, 23.5, 37.5 часов (рис. 17). Анализ поверхности проводился при помощи оптической микроскопии и СЭМ. Анализ показал, что сначала окисляются участки меди, не покрытые графеном, и образуют контрастную сетку. С течением времени окисленные участки уширяются. Авторы объясняют это проникновением кислорода под графеновые хлопья с их краев [100].

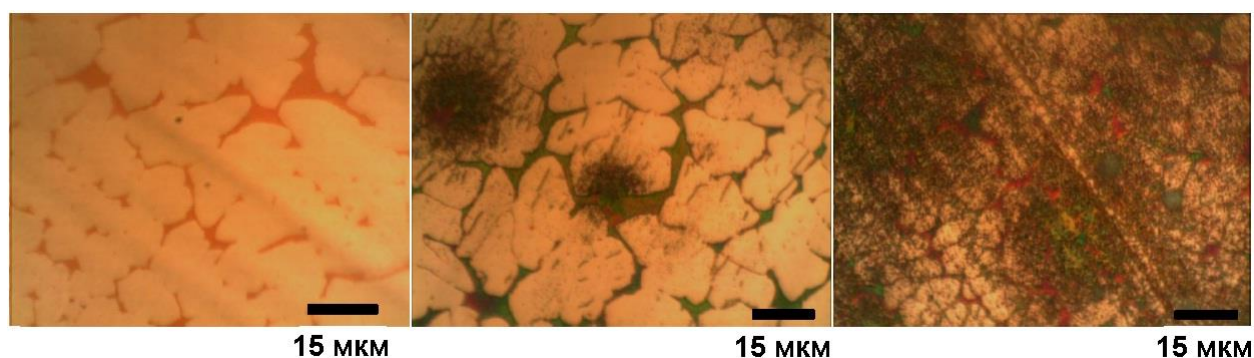


Рис. 17. Оптическая микрофотография поверхности образца частично покрытого графеном после отжига при 190 °C в течении 0.5, 13.5, 23.5 часа соответственно [100].

1.8 Заключение по главе

В данной главе представлен литературный обзор посвященный свойствам графена, перспективам его применения и методам получения, разобраны особенности синтеза графена методом CVD, рассмотрено влияние структуры медной подложки на CVD синтез графена и способы её отжига, представлено сравнение различных методов переноса графена с медной подложки на полимеры.

Перспективными применениями графенового покрытия являются прозрачные нагревательные элементы и термоакустические преобразователи. В данных приложениях важно создавать поликристаллическую графеновую пленку с заданным размером 2D кристаллов, так как от их размера существенно зависит температурный профиль поверхности. На сегодняшний день развито множество методов получения графена. Термическое газофазное осаждение углеводородов на медных подложках при атмосферном давлении является одним из наиболее многообещающих методов получения графеновых покрытий большой площади. Несмотря на высокую популярность метода CVD, благодаря широкому диапазону параметров синтеза и высокой чувствительности, исследования этой темы остаются актуальными до сих пор. Качество графена, получаемого таким способом, определяется не только параметрами синтеза, но также существенно зависит от структуры подложки и способов её предварительной обработки. Плотность зарождения, скорость роста и форма зрелых графеновых 2D кристаллов во многом определяются структурой подложки. Наиболее часто используемая в синтезе, медная подложка представляет собой поликристаллическую холоднокатаную фольгу. Для развития методов выращивания пленок графена с определенной плотностью дефектов, крайне важно понимать эволюцию размера и ориентации зерен подложки в условиях предварительной термической обработки. Представленные в литературе работы разных авторов по этой теме содержат некоторые противоречия и требуют дополнительных исследований. Для большинства приложений, графен после синтеза необходимо перенести с металлической подложки, на целевую подложку. При переносе важно минимизировать повреждения графеновой пленки, так как они приводят к

значительному изменению свойств графена. Основные способы, развиваемые в литературе, основаны на удалении медной подложки путем травления меди в различных кислотах. Однако для практического внедрения графена необходимо развивать способы переноса с сохранением медной подложки, для её многократного использования.

Данная диссертационная работа направлена на развитие методики создания графен-полимерных композитов. Для этого выбраны следующие пути решения:

1. Отработка режимов APCVD синтеза графена на медной подложке для получения сплошных пленок однослойного и многослойного графена. А именно, исследование эволюцию поверхностной текстуры меди в процессе её термической обработки при температурах близких к точке плавления меди в атмосферах аргона и водорода. Исследование влияния температуры синтеза и концентрации газов на структуру формирующихся графеновых пленок.

2. Реализация методик диагностики графена на различных поверхностях, обеспечивающих высокий уровень достоверности.

3. Определение оптимальных условий переноса графеновой пленки с меди на полимер методом горячего прессования с механическим разделением.

Глава 2. Экспериментальная установка для синтеза графена методом APCVD и методы исследования полученных образцов

Методику проведения экспериментов и аттестации синтезированных образцов можно разделить на четыре основных этапа:

1. Подготовка подложки-катализатора;
2. Синтез графена в термическом реакторе;
3. Анализ полученных образцов методом спектроскопии КРС;
4. Анализ полученных образцов методом оптической микроскопии с окислением подложки.

В качестве подложки-катализатора использовалась медная фольга AlfaAesar 13382 (99,8% Cu) толщиной 25 мкм. Она разрезалась на полосы размером ~15x35 мм. Далее следовала процедура очистки поверхности фольги, чтобы исключить влияния различных загрязнений на синтез. Под воздействием ультразвуковой ванны, фольгу промывали в растворителях (ацетон и пропанол) для удаления различных загрязнений, и в дистилляте для удаления продуктов промывки. После промывки фольга сушилась в потоке газа Ar. Далее медная подложка помещалась непосредственно в камеру для синтеза, либо в чашку Петри для последующего использования в экспериментах.

2.1 Экспериментальная установка для синтеза графена методом термического осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении

Экспериментальная установка для CVD синтеза представлена на рис 18.

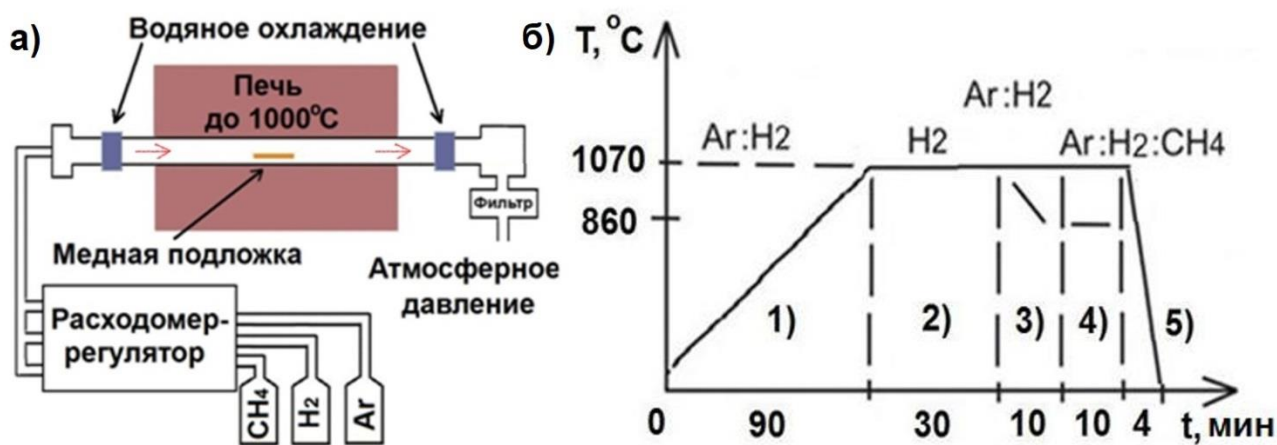


Рис. 18. (а) Схематическое изображение установки для CVD синтеза; (б) Температурные режимы, используемые во время синтеза; (в) Фотография установки для CVD синтеза.

Для нагрева используется трубчатая печь “СУОЛ 0,4.4/12-М2”, которая состоит из термоизолированного корпуса с резистивным нагревателем. Длина печи составляет 70 см. Питание печи производится через автотрансформатор с заданным напряжением 150 В, потребляемая мощность 1160 Вт. Для задания и поддержания температуры используется терморегулятор “ВАРТА ТП403” с точностью

регулировки в 1°C и стабильностью в $\pm 1^{\circ}\text{C}$ от заданного значения. Установка оснащена форвакуумным насосом для откачки камеры при заполнении и изменении газовой смеси. В печь помещается кварцевая цилиндрическая трубка (длинна 150 см, внутренний диаметр 19 мм). Она используется в качестве газовой камеры проточного термического реактора. Трубку можно сдвигать в направлении вверх-вниз по потоку газовой смеси. Это необходимо для выноса подложки-катализатора из горячей зоны (зоны синтеза), чтобы осуществить быстрое охлаждение подложки. К внешним торцам трубки крепятся вакуумные соединения, снабженные водяным охлаждением. Расходы газов задаются с помощью расходомеров “Bronkhorst”. Максимальный расход для Ar – $2000 \text{ н.см}^3/\text{мин}$, H_2 – $200 \text{ н.см}^3/\text{мин}$, CH_4 – $20 \text{ н.см}^3/\text{мин}$, с точностью 0,5% от показаний, в диапазоне расходов от 10 до 100%. В работе используются газы высокой чистоты Ar (99,99%), H_2 (99,99%), CH_4 (99,99%). Для достижения более низких концентраций CH_4 была подготовлена смесь: CH_4 разбавленный в Ar с соотношением 1:8. Измеренное натекания установки составило $6 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{м}^3/\text{сек}$. В экспериментах используется синтез при атмосферном давлении. Для поддержания атмосферного давления в камере проточного типа, через один из торцов в реактор подается смесь газов, выход газов осуществляется через выпускной клапан на противоположном торце с давлением срабатывания в 1,05 атм. Температура горячей зоны измеряется с помощью хромель-алюмелевой термопары. Был проведен анализ температурного профиля горячей зоны реактора. С помощью вспомогательной термопары-зонда был измерен профиль температуры в камере синтеза (рис.19). Измерение показало, что в центральной части камеры находится зона шириной 15 см, на которой отклонение температуры составляет $\pm 1^{\circ}\text{C}$ от заданной.

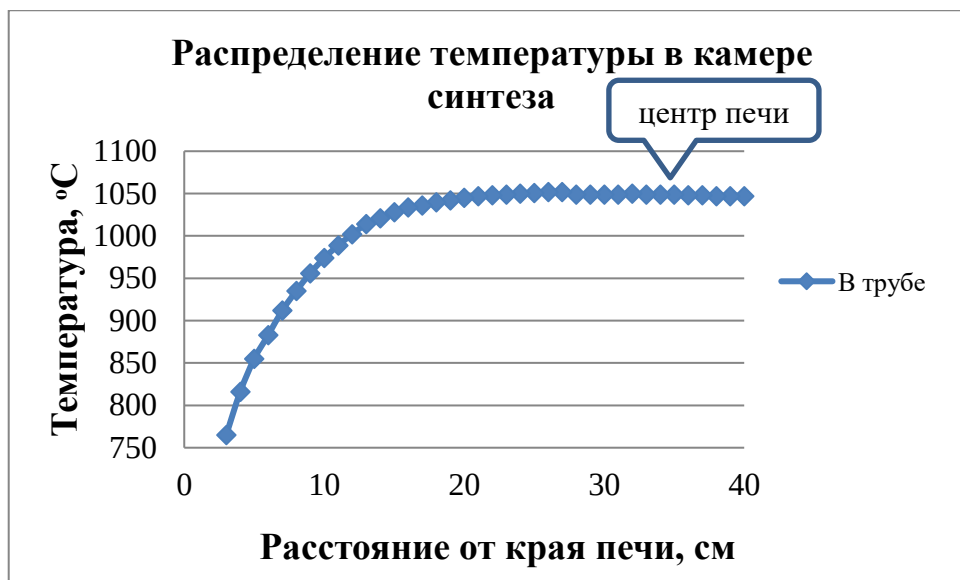


Рис. 19. Профиль распределения температуры в камере синтеза.

Для определения типа течения газа в реакторе произведен расчет числа Рейнольдса $Re = \frac{\rho \cdot Q \cdot d}{\eta \cdot S}$, где ρ – плотность среды, η – динамическая вязкость среды, Q – объемный расход потока, d – диаметр канала, S – площадь сечения канала. В нашем случае диаметр канала $d = 19$ мм. В экспериментах использовали фиксированные суммарные расход газов $Q = 100$ н.см³/мин при нагреве и 111 н.см³/мин при синтезе. Однако, при прогреве в реакторе до 1000°C газ расширяется и соответственно поток увеличивается до $Q = 477,3$ см³/мин. В экспериментах основную часть газовой среды составляют аргон и водород, поэтому расчеты проведены именно для этих газов. Значения плотности и динамической вязкости среды взяты из литературы [101,102], для аргона $\rho_{(Ar, \text{ при } 27^\circ C)} = 1,6236$ [кг/м³], $\eta_{(Ar, \text{ при } 27^\circ C)} = 2215 \cdot 10^{-8}$ [Па*сек], $\rho_{(Ar, \text{ при } 1027^\circ C)} = 0,39$ [кг/м³], $\eta_{(Ar, \text{ при } 1027^\circ C)} = 6160 \cdot 10^{-8}$ [Па*сек]. Из этого получаем $Re_{(Ar, \text{ при } 27^\circ C)} = 9,5$ для непрогретого газа, и $Re_{(Ar, \text{ при } 1027^\circ C)} = 3,6$ для прогретого. Данные значения соответствуют ламинарному типу течения. Аналогичные расчеты проведены для водорода $\rho_{(H_2, \text{ при } 27^\circ C)} = 0,0808$ [кг/м³], $\eta_{(H_2, \text{ при } 27^\circ C)} = 880 \cdot 10^{-8}$ [Па*сек], $\rho_{(H_2, \text{ при } 1027^\circ C)} = 0,0186$ [кг/м³], $\eta_{(H_2, \text{ при } 1027^\circ C)} = 2355 \cdot 10^{-8}$ [Па*сек]. Полученные значения $Re_{(H_2, \text{ при } 27^\circ C)} = 1,2$ и $Re_{(H_2, \text{ при } 1027^\circ C)} = 0,44$ также соответствуют ламинарному типу течения.

Перед началом эксперимента медная подложка помещалась в газовую камеру так, чтобы она находилась в реакционной зоне. Далее производилась продувка газовых магистралей. После этого камера откачивалась форвакуумным насосом и заполнялась буферным газом Ar. С помощью терморегулятора задавался режим прогрева реактора в соответствии со схемой, представленной на рис. 18 и следовала процедура по синтезу графена. Ее можно разделить на пять стадий:

1. Во время первой стадии происходит прогрев камеры до температуры отжига $1070\text{ }^{\circ}\text{C}$ в потоке газов ($\text{Ar} + \text{H}_2$) с расходом 95 и 5 н.см³/мин., соответственно. Эта стадия занимает примерно 90 мин.
2. При достижении необходимой температуры производился отжиг подложки в потоке H_2 с расходом 100 н.см³/мин в течение 30 мин. Во время отжига в атмосфере H_2 стравливается оксидный слой с поверхности меди и увеличивается размер зерна меди.
3. Далее следовала стадия стабилизации температуры. В этой стадии выставлялась температура необходимая для синтеза. Эта стадия занимает 10 мин.
4. На стадии синтеза в камеру подавалась рабочая смесь газов ($\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{CH}_4$). Синтез графеновых пленок проводился при различных температурах ($860\text{--}1070\text{ }^{\circ}\text{C}$), составах газовой смеси и времен экспозиции (5-30 мин).
5. Стадия охлаждения образца завершала процедуру по синтезу графена.

В начальных экспериментах медная подложка охлаждалась вместе с камерой в потоке буферного газа Ar 300 н.см³/мин. Охлаждение с 1000°C до 100°C занимало ~ 5 часов. На образцах, полученных таким образом, не было обнаружено графеновых покрытий. Было решено модернизировать установку и приспособить к быстрому охлаждению подложки. Для этого стали сдвигать кварцевую трубку так, чтобы медная подложка выходила из горячей зоны вверх по потоку газа. С внешней стороны трубки в область, где находилась подложка, крепилось воздушное охлаждение. Благодаря этому подложка остывала с 1000°C до 100°C за 4 мин. Охлаждение происходило в потоке смеси газов синтеза ($\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{CH}_4$).

Таким образом, в данной работе создана установка способная обеспечивать режимы роста графена методом термического осаждения из газовой фазы на поверхности меди при атмосферном давлении. С возможностью задания программируемого профиля температуры от времени. С точностью поддержания расходов газов 0,5% от заданных показаний, и температурных параметров ± 1 в автоматическом режиме, с возможностью быстрого (с 1000°C до 100°C за 4 мин) и медленного (с 1000°C до 100°C за 5 часов) охлаждения образцов.

2.2 Исследование графена методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС)

Структуру графена можно исследовать различными методами, включая атомно-силовую микроскопию (АСМ), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) и спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС спектроскопия) [103,104]. АСМ может использоваться, для определения количества слоев графена, а ПЭМ изображение может показать структуру и морфологию графеновых листов. Во многих отношениях, однако, КР-спектроскопия, является гораздо более важным инструментом для анализа графена. Прежде всего, спектроскопия КРС является простым инструментом и не требует предварительной подготовки образца. Более того, спектроскопия КРС может быть использована не только для определения количества слоев, но также может определить относительную дефектность структуры графена, и был ли образец функционализирован азотом, водородом или чем-либо другим [104]. На рис. 20а показан спектр N-легированного однослойного графена. В спектре наблюдаются следующие, характерные для графитовых структур, линии: D - 1350 cm^{-1} , G - 1583 cm^{-1} , D' - 1620 cm^{-1} , 2D - 2680 cm^{-1} , и D+G - 2947 cm^{-1} .

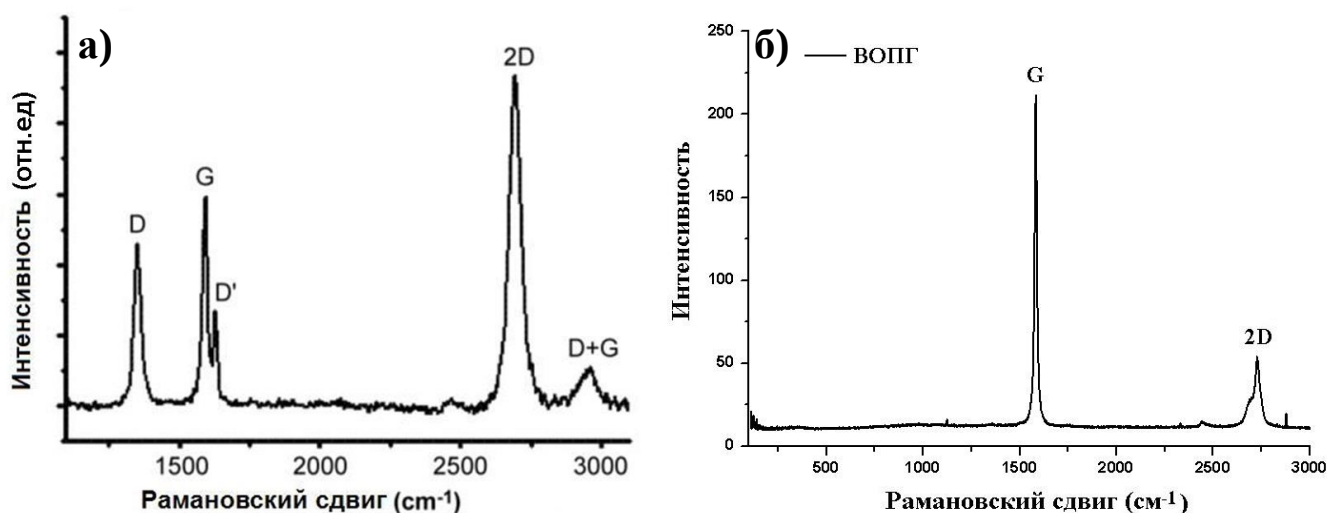


Рис. 20. (а) спектр КРС N-легированного однослойного графена (с возбуждением лазерной волной 514,5 нм) [104]. (б) спектр КРС высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ).

Особенности спектроскопии КРС подробно описаны в работах [104–107]. G-линия характеризует колебание sp^2 системы графитоподобных соединений (рис 21). D и D'-линии отвечают за дефекты структуры колец, а 2D-линия является вторым порядком этих D линии (рис 22). Кроме того в случае бездефектных графитовых структур D линия запрещена правилами отбора, а 2D разрешена, как, например, в случае бездефектного графита (рис. 20б). Отличия спектров КРС графена и графита хорошо заметны по 2D линии. Для однослойного графена 2D линия может быть описана одним острым пиком, в то время как 2D линия графита описывается с помощью двух пиков. Как показано на рис. 23, пик 2D становится шире и сдвигается в синюю область, с увеличением количества слоев графена. Различие в 2D линии между двуслойным и многослойным графеном не так явно. Интенсивность полосы G возрастает практически линейно с увеличением количества слоев. Таким образом, интенсивность полосы G, соотнесенная с полосой 2D, а так же ширина на полувысоте 2D линии, могут быть использованы для определения числа слоев графеновых структур [103]. Стоит упомянуть, что на вид линий КРС спектра в значительной степени влияют подложка, на которой, находится изучаемый

графеновый образец и длина волны падающего излучения, используемого в методике.

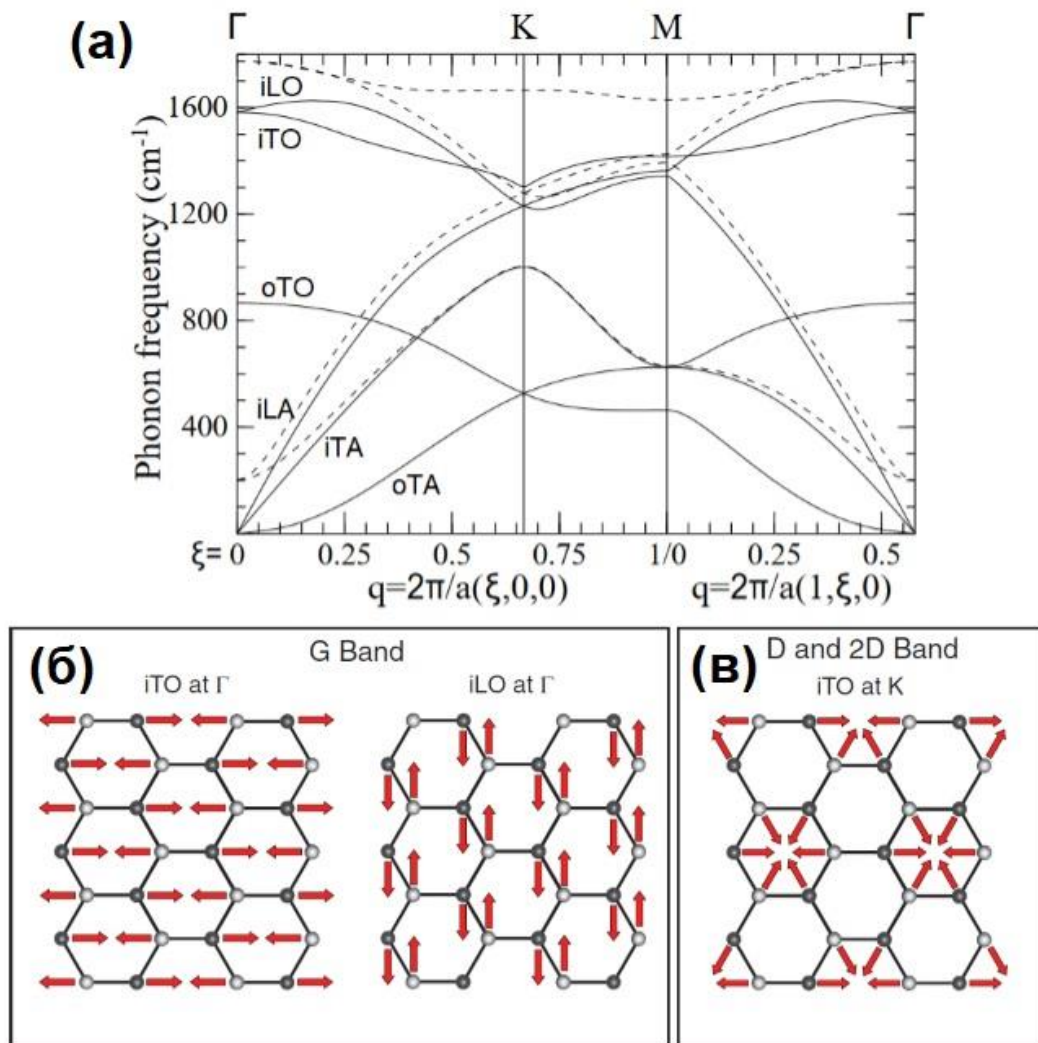


Рис 21 (а) Дисперсионные кривые фононов в графене. Обозначения фононных мод: ветви, соответствующие колебаниям вне плоскости образца, обозначены как о (out-of-plane), в плоскости – как i (in-plane); продольные и поперечные моды обозначены буквами L (longitudinal) и T (transverse) соответственно; акустические и оптические ветви обозначены буквами А и О. (б) – линия G - вид колебаний, соответствующий iTO и iLO – фононам в точке Γ . [5] (в) – линия 2D - вид колебаний, соответствующий iTO-фонону в точке K [107].

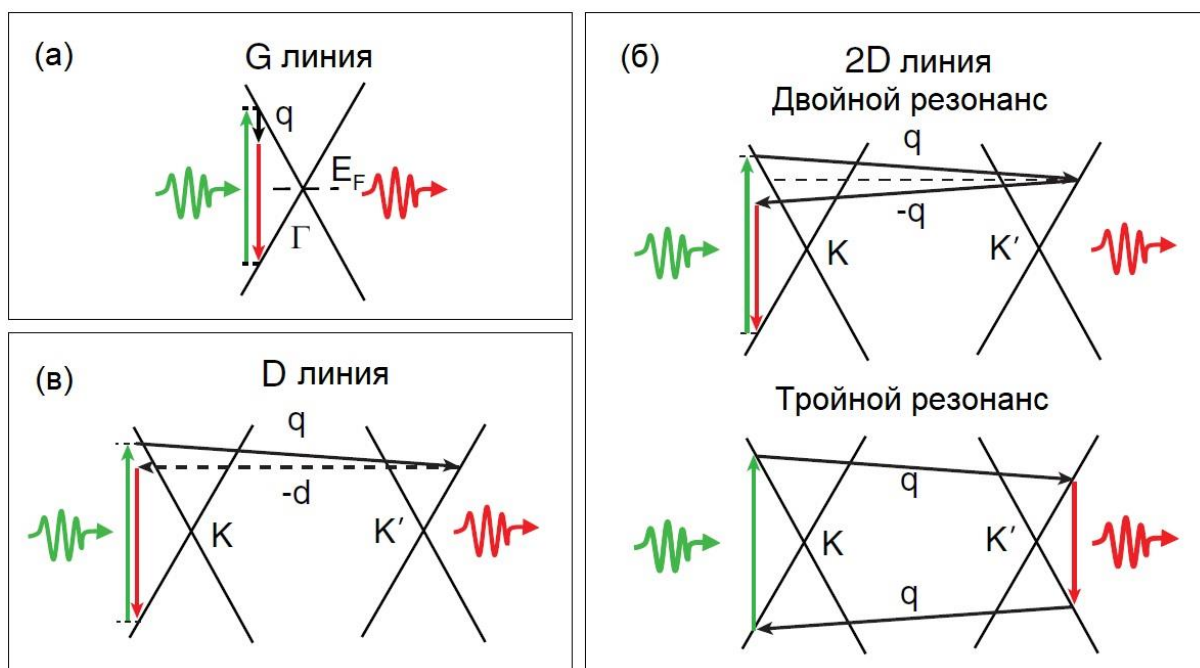


Рис 22 Схема основных рамановских процессов в графене. (а) G линия (б) 2D линия, генерируемая посредством процесса второго порядка, который является либо двойным резонансом (вверху), либо тройным резонансом (внизу). (в) D линия - двойной резонансный процесс, включающий рассеяние на дефекте (горизонтальная пунктирная линия) [107].

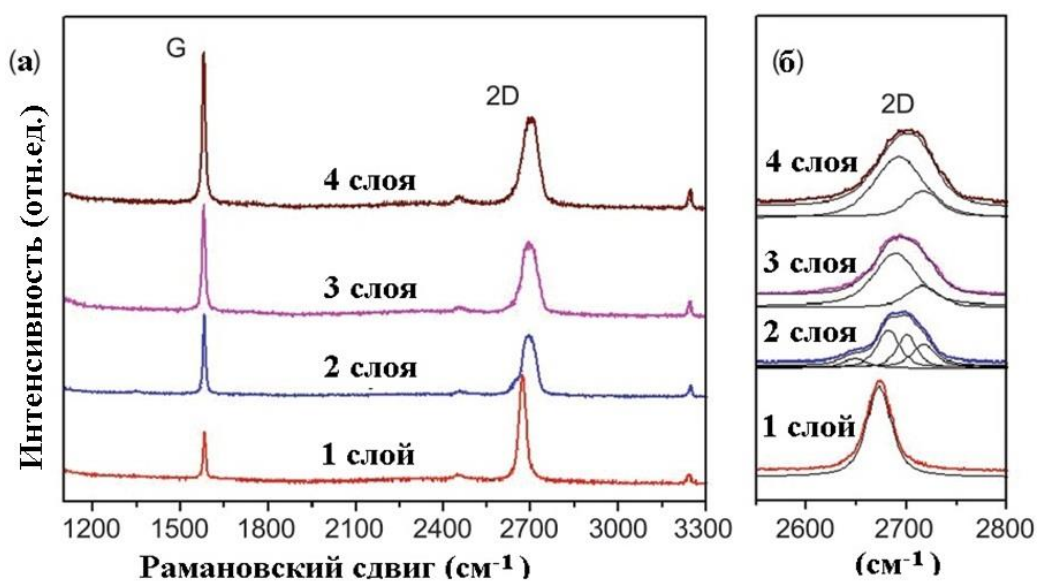


Рис. 23. (а) КРС спектры графена с 1, 2, 3 и 4 слоями; (б) увеличенная область 2D линии с разложением пика на несколько составных [103].

2.2.1 Анализ полученных образцов методом спектроскопии КРС

В данной работе анализ синтезированных пленок проводился методом спектроскопии КРС. Спектры были получены совместно д.ф.-м.н. Володиным В.А. на КРС спектрометре T64000 производства фирмы Horiba Jobin Yvon, с длиной волны возбуждающего излучения 514,5 нм, а также совместно с д.х.н. Колесовым Б.А. на КРС спектрометре HORIBO «LabRAM HR Evolution», с длиной волны возбуждающего излучения 514,5 нм. Спектры снимались с поверхности полученных образцов в нескольких точках, в диапазоне от 100 до 3000 см^{-1} . На снятых спектрах анализировались характерные для графитовых структур пики D, G, D', 2D. Кроме них на всех спектрах наблюдался фон, созданный люминесцентным излучением меди (рис. 24). Этот фон так же наблюдался на необработанных и отождённых в атмосфере H_2 медных подложках. Для анализа спектров фон вычитался (базовая линия строилась вручную и вычиталась из снятого спектра), а пики D, G и 2D аппроксимировались распределением Гаусса или Лоренца. Из полученных пиков определяли следующие параметры: положение центра, интенсивность и ширина на полувысоте. Далее эти параметры сравнивались.

По отношению интенсивности линии D к интенсивности линии G сравнивалась дефектность, полученных графеновых структур. По ширине на полувысоте 2D линии и отношению её интенсивности к интенсивности G линии оценивалось количество слоев графена. Характерное значение ширины на полувысоте 2D линии для однослойного графена 30 см^{-1} . С увеличением количества слоев 2D линия уширяется. Интенсивность 2D линии однослойного графена должна быть сравнима с интенсивностью G или выше, то есть отношение $I(2D)/I(G) > 1$.

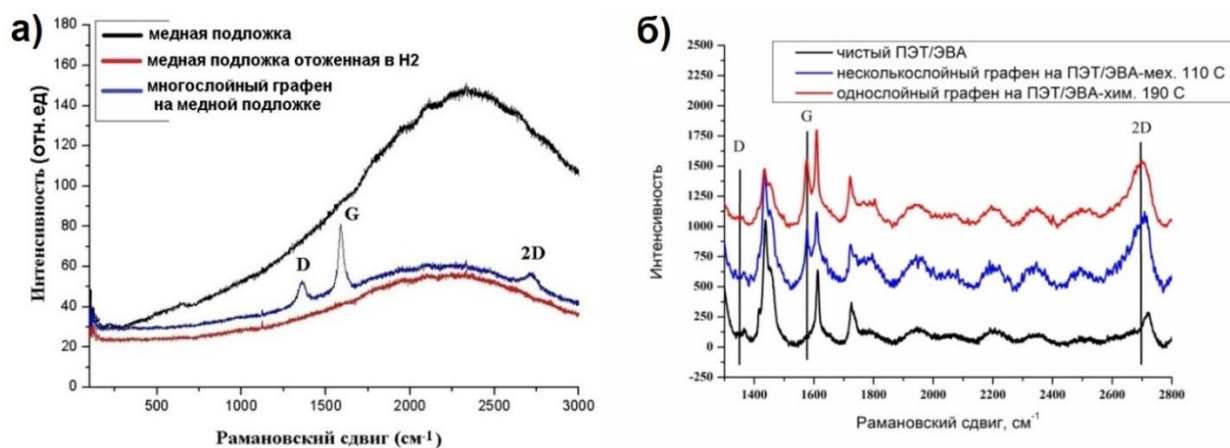


Рис. 24. КРС спектры: (а) многослойный графен на медной подложке, необработанная медная подложка и отожжённая в атмосфере H_2 медная подложка; (б) графен перенесенный на ПЭТ/ЭВА полимер.

Исследование графена на различных полимерах затруднено тем, что полимеры зачастую имеют собственные активные колебания в диапазонах КРС спектра, пересекающихся с графитовыми линиями. Поэтому определить качество графена методом КРС спектроскопии после переноса становится затруднительно. Однако он может использоваться для подтверждения факта присутствия графена на полимере. На рис.24б представлены КРС спектры графена на ПЭТ, при переносе многослойного и однослойного графена, нормированные на интенсивность основной линии ПЭТ 1610 см^{-1} , видно, что в спектрах присутствуют G и 2D линии, при этом относительные интенсивности для однослойного и многослойного графена не различимы. Также данной методикой анализировали графен, синтезированный методом распыления Si-C электрода с помощью дугового разряда, в работе [108].

Таким образом, для всех образцов после синтеза на меди измерялась ширина на полувысоте 2D линии и отношение интенсивностей $I(2D)/I(G)$, однослойный графен считался при ширине меньше 40 см^{-1} и отношении $I(2D)/I(G)$ больше 1, «несколькоослойный» - при ширине $40\text{-}55\text{ см}^{-1}$ и отношении $I(2D)/I(G)$ $0.7\text{-}1$, многослойный - при ширине более 55 см^{-1} и отношении $I(2D)/I(G)$ менее 0.7. Степень дефектности графена определялась по отношению интенсивностей линий

I(D)/I(G). После переноса графена на полимер, методом КРС спектроскопии регистрировалось присутствие графена по наличию в КРС спектре G и 2D линий.

2.3 Анализ полученных образцов методом оптической микроскопии с окислением подложки

На основании представленных литературных данных для анализа степени покрытия поверхности меди графеновыми слоями была выбрана методика оптического анализа после окисления образцов в воздушной атмосфере. Методика анализа была отработана на образце, синтезированном при температуре 1070 °С, составе смеси Ar (89.9%) + H₂ (10%) + CH₄ (0.1%), времени синтеза 20 мин. В данных условиях был получен образец с частичным покрытием графеном. Образец был разделен на четыре части. Эти части отдельно друг от друга отжигались в атмосфере воздуха при следующих условиях: время выдержки 30 мин., температура отжига 110 °С, 135 °С, 160 °С, 190 °С. Снимки окисленной медной подложки были получены с помощью оптического микроскопа Olympus BX51M. По полученным снимкам (рис. 25) видно, как с увеличением температуры отжига, увеличивается контрастность между окисленными и не окисленными областями поверхности образца. Объясняется это тем, что при увеличении температуры отжига увеличивается интенсивность окисления. Для оценки степени покрытия поверхности графеном, был выбран режим обработки 190 °С, в течение 10 минут. Мы показали, что при таком режиме получается достаточная контрастность на оптических снимках для анализа степени покрытия.

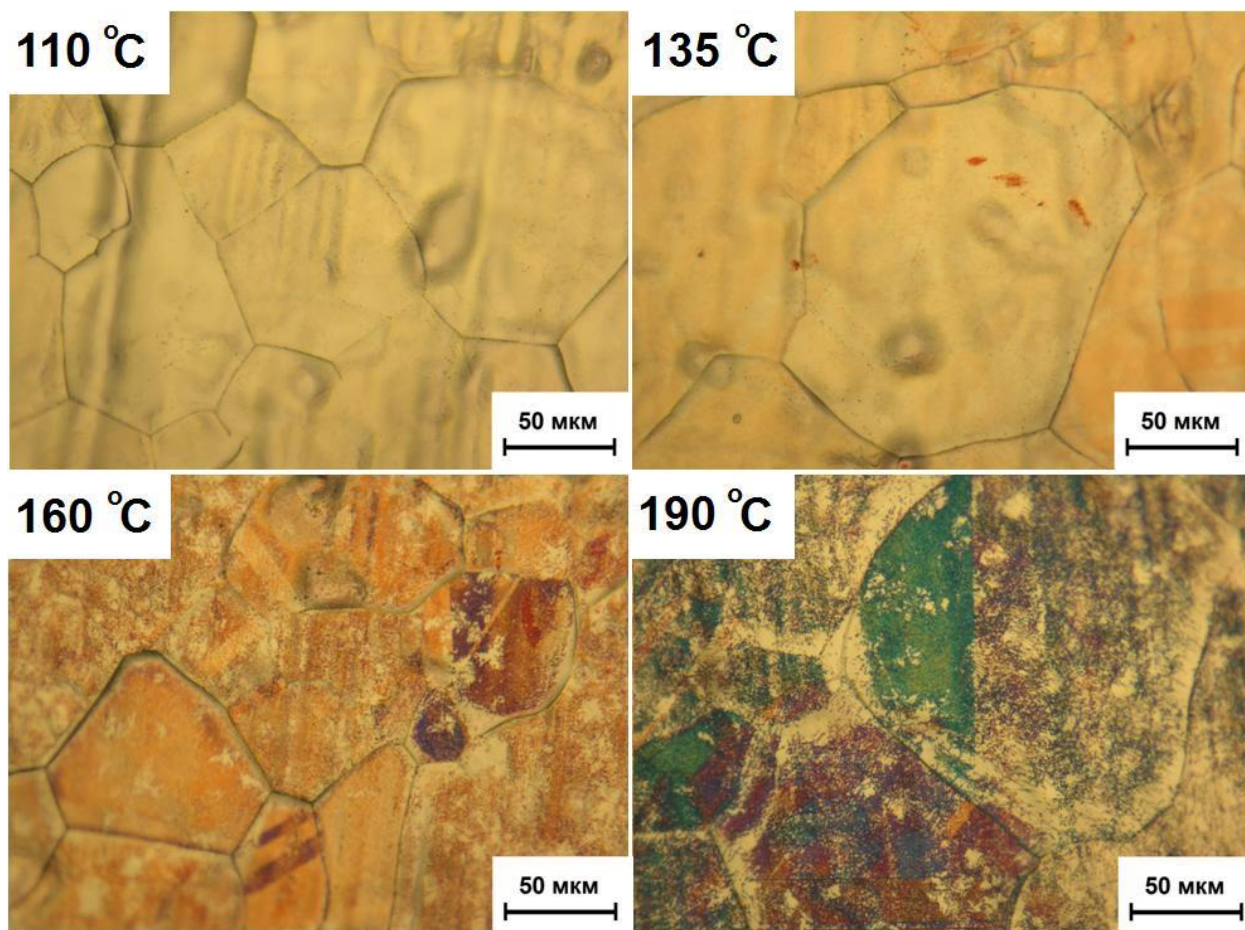


Рис. 25. Оптическая микрофотография поверхности образца, частично покрытого графеном после отжига в течении 30 мин, при температуре 110 °С, 135 °С, 160 °С, 190 °С.

Дополнительно к оптическому анализу был проведен анализ образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для этого был синтезирован образец при температуре 1070°С, в газовой смеси $\text{Ar}(85\%) + \text{H}_2(13.5\%) + \text{CH}_4(0.02\%)$, время синтеза 10 мин. На СЭМ снимке, снятом с того же места, различаются светлые и темные области поверхности. Для определения их состава использовали метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС). Данные представлены в таблице 2. Поверхность темной области (на рис. 26а) состоит из меди и углерода. В состав светлой области (на рис. 26а), кроме углерода и меди, входит кислород. Наличие углерода в обоих случаях связано с наличием, помимо графеновых структур, масляной пленки из-за использования “масляной

откачки”. Присутствие кислорода в составе светлой области указывает на наличие оксидных слоев на поверхности меди. Таким образом, светлые области на СЭМ изображении соответствуют окисленной поверхности меди, а темные области – меди, покрытой графеном. Форма и размеры окисленных областей, наблюдаемых в оптический и сканирующий микроскопы, хорошо согласуются между собой.

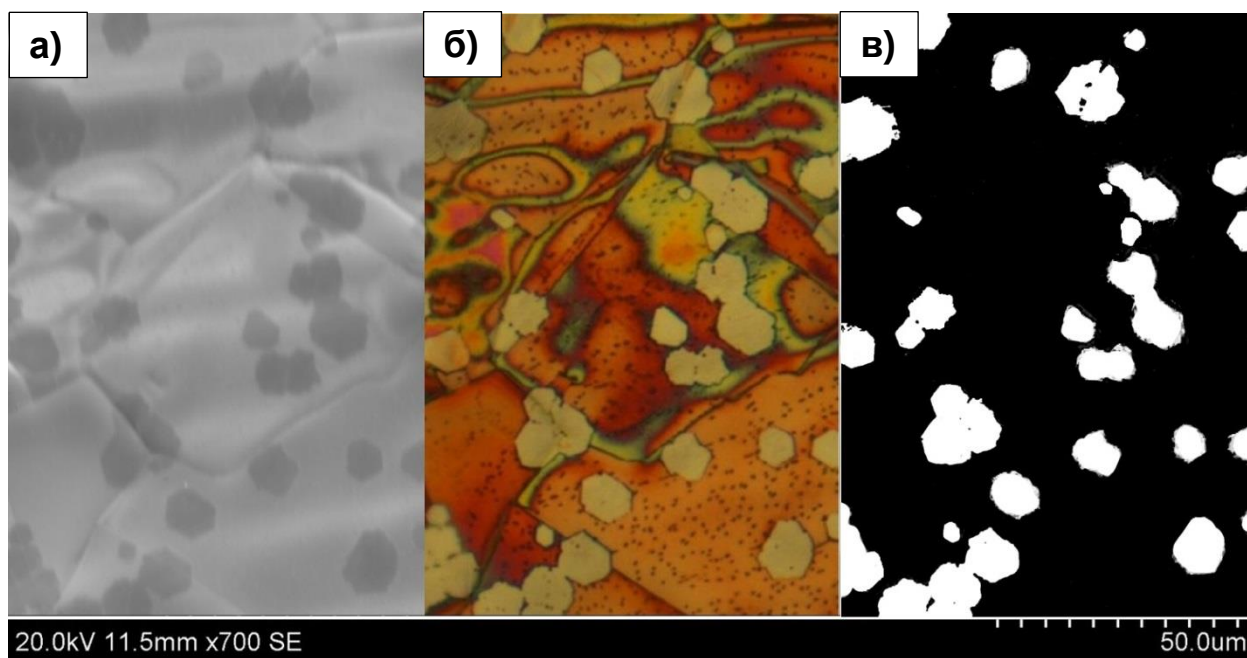


Рис. 26. (а) Снимок СЭМ поверхности образца, частично покрытого графеном, отожженного в течение 10 мин. на воздухе, при температуре 190 °С; (б) Оптическая микрофотография поверхности с того же участка образца; (в) Оптический снимок, переведенный в монохромное изображение.

Таблица 2. Состав поверхности темных и светлых областей на СЭМ снимке по данным ЭРС.

Область	Темная	Светлая
Состав	масса, %	
С (углерод)	1,26	0,91
О (кислород)	-	8,41
Си (медь)	98,74	90,68

Для количественного анализа полученных оптических снимков было предложено формирование на основе цветных изображений монохромных с подбором контрастности, обеспечивающей окраску графеновых областей в белый цвет и оценка степени покрытия подложки графеном как отношение площади белых областей к общей площади снимка:

$$\bar{S} = \frac{G}{S}$$

$\bar{S}$ – степень покрытия медной подложки графеном;

G – суммарная площадь светлых областей на снимке

S – площадь снимка

Такой параметр как степень покрытия позволяет оценить скорость роста графена в процессе синтеза. Обработка изображений проводилась с помощью программы ImageJ. Таким образом, процедура анализа степени покрытия медной подложки графеном состояла в следующем: 1) после синтеза от каждого образца отрезается кусок размером 5x10 мм, отжигался на воздухе при температуре 190 °С в течение 10 минут; 2) отожженные тестовые полосы исследовались оптическим методом; 3) оптические снимки анализировались в программе ImageJ, определялась степень покрытия $\bar{S}$.

2.4 Статистическая обработка данных, полученных методом дифракции отражённых электронов (ДОЭ), для анализа структуры медной подложки.

Для синтеза графена важно иметь информацию о структуре медной подложки. Медь, как и другие металлы, имеет поликристаллическую структуру и состоит из зерен. Зерна — это отдельные монокристаллы. Ориентация кристаллической решётки между зернами может различаться на десятки градусов. Медь обладает гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой. Для анализа структуры подложки в работе использован стандартный метод дифракции отраженных электронов (ДОЭ). В данной работе ДОЭ (EBSD) снимки были получены совместно с к.х.н. Максимовским Е.А. на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N.

Суть метода заключается в следующем. Для получения картин дифракции обратнорассеянных электронов с помощью растрового электронного микроскопа поверхность образца располагают под углом 70° к электронному зонду. Упругое рассеяние падающего пучка вынуждает электроны отклоняться от точки непосредственно внутри образца на глубине $15 \div 20$ нм и отражаться от кристаллических плоскостей со всех сторон, образуя конус. В случаях, когда удовлетворяется условие Вульфа—Брэгга для плоскостей атомов решетки кристалла, образуется по два конусообразных пучка дифрагированных электронов для каждого семейства кристаллических плоскостей. В месте, где конусообразные пучки электронов пересекаются с экраном детектора, появляются тонкие полосы (полосы Кикучи). Каждая из этих полос соответствует определенной группе кристаллических плоскостей. Результирующие картины ДОЭ (EBSD) состоят из множества полос Кикучи. С помощью программного обеспечения, автоматически определяется положение каждой из полос Кикучи, проводится сравнение с теоретическими данными по соответствующей кристаллической фазе и вычисляется трехмерная кристаллографическая ориентация. Электронный зонд последовательно перемещается по регулярной сетке точек поверхности. Для каждой точки формируется картина ДОЭ (EBSD), компьютерная программа индексирует ее и сохраняет информацию об ориентации и фазовом составе. Затем полученная

информация используется для реконструкции микроструктуры в виде ориентационных или фазовых карт, представляющих полную характеристику микроструктуры образца [109].

Основные кристаллографические ориентации ГЦК решетки изображены на рис.27а. В результате ДОЭ(EBSD) анализа получается карта поверхности (рис. 27в). На данной карте ориентация зерен-монокристаллов меди относительно поверхности обозначается определенными индексами Миллера и отмечается цветами в соответствии с графическим ключом - стандартный стереографический треугольник (рис. 27б). При этом графен на поверхности меди не влияет на результат анализа и не повреждается. Для анализа полученных снимков с помощью программного пакета Mathematica мы строим гистограмму в виде треугольника. Где интенсивность показывает долю определенной кристаллической ориентации на карте (ДОЭ). Это позволяет визуализировать распределения зерен в медной подложке по кристаллографическим ориентациям.

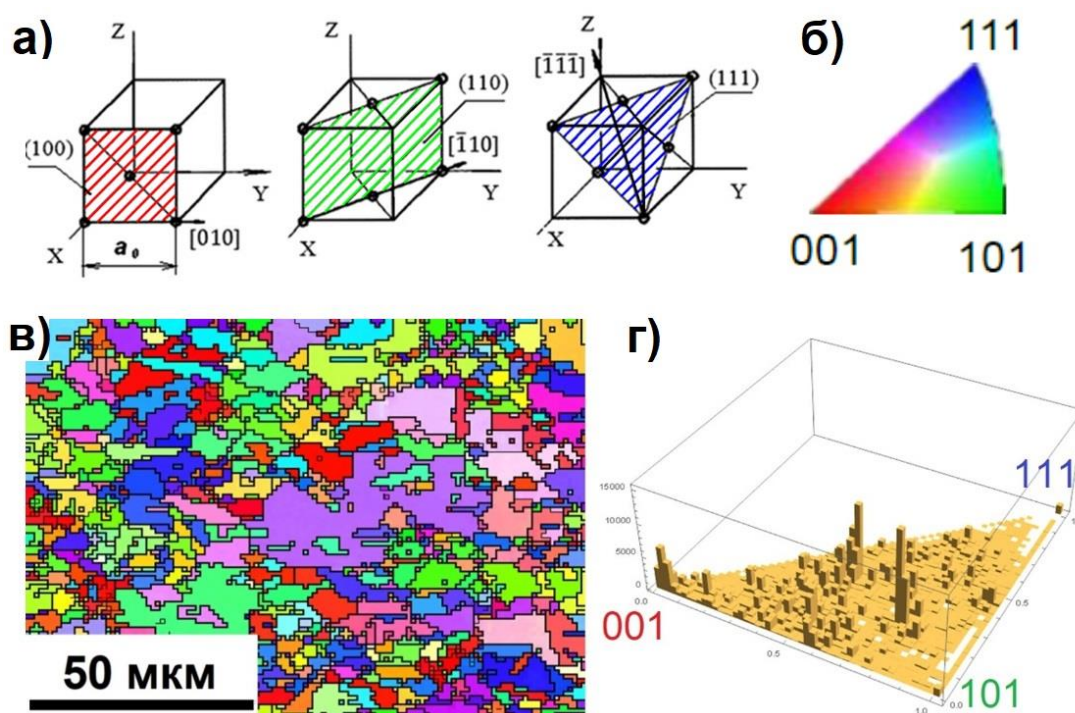


Рис. 27. Определение кристаллографических ориентаций ГЦК решетки; Карта ДОЭ(EBSD) и гистограмма для медной фольги AlfaAesar (99.8% Cu).

Таким образом, для медных подложек, отожжённых при различных условиях, снимались ДОЭ карты поверхности. По полученным картам определялся средний размер зерен, строилась гистограмма для определения распределения зерен в медной подложке по кристаллографическим ориентациям. Также карты ДОЭ снимались после синтеза графена на медных подложках. Полученные карты сопоставлялись с оптическими снимками и данными спектроскопии КРС, чтобы иметь возможность анализировать структура графена на определенных зернах.

2.5 Методики переноса графена с медной подложки на полимеры

В экспериментах по переносу графена использовались два вида полимеров – полиметилметакрилат (ПММА) и композит полиэтилентерефталат/этиленвинилацетат (ПЭТ/ЭВА). Для нанесения ПММА на медную подложку, покрытую графеном, применялся метод спинкоутинга. Полимер ПММА растворялся в ацетоне с соотношением 1 к 10 по массе. Перед нанесением, раствор нагревался до температуры, близкой к температуре кипения ацетона ($\sim 56^{\circ}\text{C}$), и выдерживался 30 минут. Данная процедура предназначена для дегазации раствора и предотвращения образования пузырьков в застывающей полимерной пленке. Полученный ацетон-полимерный раствор наносили на медную подложку, которую закрепляли на платформу, вращающуюся с частотой 1500 об./мин. При нормальных условиях ацетон испарялся, и на поверхности образовывалась тонкая полимерная пленка ПММА. Полученная структура ПММА-графен-медь приклеивалась, для придания прочности, к твердой пластинке из стекла или оргстекла с помощью двустороннего скотча. Медь удалялась при помощи химического травления в 40% растворе азотной кислоты, с последующей промывкой в дистиллированной воде (введем обозначение для данного образца “Гр/ПММА-хим.”). Так же проводились эксперименты по механическому отделению медной подложки от ПММА, но в данном случае графен оставался на поверхности меди (Гр/ПММА-мех.).

Нанесение полимера ПЭТ/ЭВА на медную подложку, покрытую графеном, производилось с помощью метода горячего прессования. В экспериментах полимер ПЭТ/ЭВА был представлен в виде твердотельного листа для ламинирования толщиной 125 мкм. В нем ПЭТ выполняет несущую роль, а ЭВА является термоклеевым покрытием. Температура плавления ЭВА зависит от концентрации винилацетата в составе. Поэтому для используемого полимера с помощью метода дифференциального сканирующего калориметрии (рис. 28е) были определены температура плавления (106°C) и затвердевания (98°C). Медная подложка с графеном помещалась между двумя листами ламинаторной пленки, и спрессовывалась при температурах 110, 150 и 190 °C в течение 10 минут. Полученная структура ПЭТ/ЭВА/Графен/Медь\Графен\ЭВА\ПЭТ охлаждалась до комнатной температуры (рис. 28). Полимер механически удалялся со стороны медной подложки, которая при синтезе графена находилась снизу. Таким образом, получалась структура ПЭТ/ЭВА-графен-медь. Далее медь удалялась тремя способами. В первом, медь химически стравливалась в 40% растворе азотной кислоты (Гр/ПЭТ/ЭВА-хим.). Во втором, медь и полимер механически расщеплялись (Гр/ПЭТ/ЭВА-мех.). По сравнению с тонкой полимерной пленкой ПММА, ламинаторный лист ПЭТ/ЭВА гораздо прочнее, но он также подвержен растяжению и изгибам. Поэтому в третьем способе для предотвращения изгибания и растяжения полимера и меди, образцы с обеих сторон приклеивались двусторонним скотчем к стеклянным пластинам. После данной стабилизации, структура ПЭТ/ЭВА-графен-медь механически разделялась (Гр/ПЭТ/ЭВА-мех.стаб.).

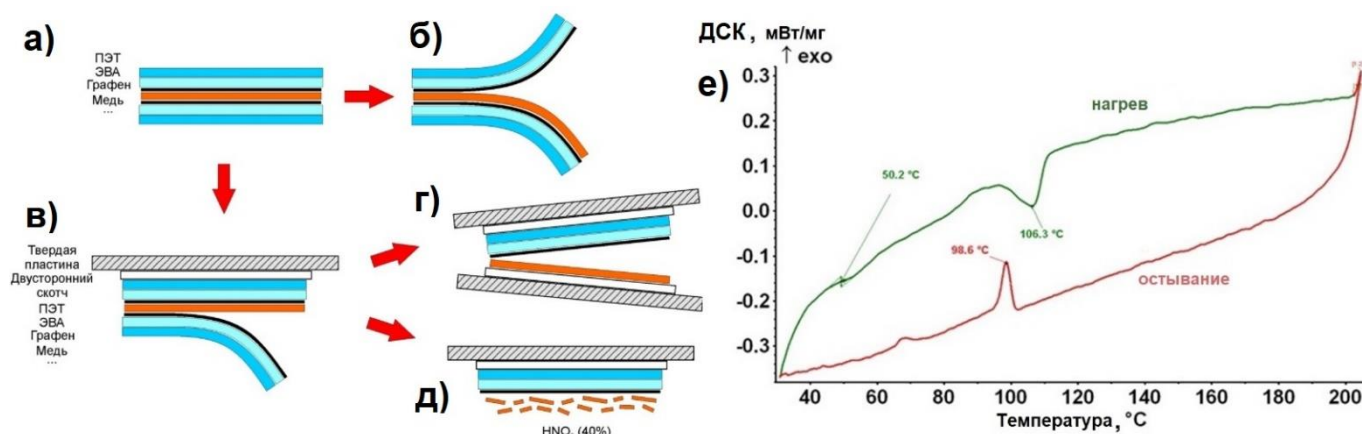


Рис. 28. Перенос графена с помощью ПЭТ/ЭВА полимера: (а) стопка ПЭТ/ЭВА/Графен/Медь/Графен/ЭВА/ПЭТ; (б) механическое разделение образца (Гр/ПЭТ/ЭВА-мех.); (в) стабилизация образца на твердой пластине с помощью двустороннего скотча, и удаление полимера с нижней части медной подложки; (г) механическое разделение медной подложки и полимера со стабилизацией (Гр/ПЭТ/ЭВА-мех.стаб.); (д) химическое удаление меди (Гр/ПЭТ/ЭВА-хим.); (е) ДСК диаграмма ПЭТ/ЭВА полимера.

По методике синтеза подробно описанной в главе, посвященной синтезу, были получены два вида графеновых пленок со сплошным покрытием: однослойные и многослойные. Характерные спектры образцов представлены на рисунке 29. Для получения сплошного однослойного графенового покрытия медную подложку AlfaAesar 13382 нагревали в потоке $\text{Ar}(95) + \text{H}_2(5)$ н.см³/мин до 1070 °C, отжигали 30 мин в потоке $\text{H}_2(100)$ н.см³/мин при температуре до 1070 °C, далее без продувки подавалась смесь газов для синтеза $\text{Ar}(90.8) + \text{H}_2(20) + \text{CH}_4(0.22)$ н.см³/мин при температуре 1070 °C в течение 10 мин, процедура заканчивалась быстрым охлаждением в смеси синтеза. В данном режиме камера полностью заполнена H_2 непосредственно перед подачей газовой смеси синтеза. Таким образом, реализуется переходной процесс, в котором на начальном этапе появление графеновых зародышей замедляется повышенной концентрацией H_2 , что приводит к образованию графеновой пленки с меньшим количеством слоев. Для получения

сплошного несколькослойного графенового покрытия также медную подложку нагревали в протоке $\text{Ar}(95) + \text{H}_2(5)$ н.см³/мин до 1070 °С, отжигали 30 мин в протоке $\text{H}_2(100)$ н.см³/мин при температуре до 1070 °С, однако, далее перед синтезом камеру продували 10 мин смесью газов $\text{Ar}(90.8) + \text{H}_2(20)$ н.см³/мин, затем подавалась смесь газов для синтеза $\text{Ar}(90.8) + \text{H}_2(20) + \text{CH}_4(0.22)$ н.см³/мин при температуре 1070 °С в течение 10 мин, процедура заканчивалась быстрым охлаждением в смеси синтеза.

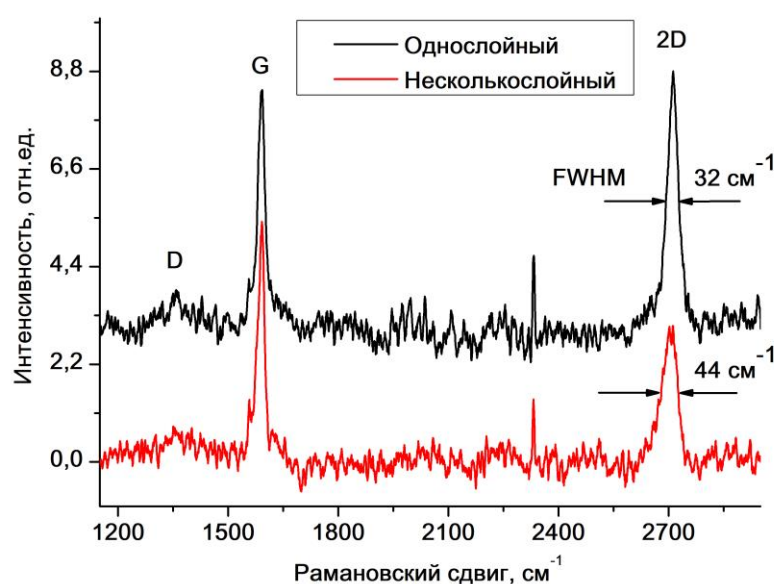


Рис. 29. КР спектры образцов графена: однослойный; несколькослойный.

2.6 Измерение электрического сопротивления графен-полимерных композитов

С целью характеристики исследуемых композитов, измерялось их электрическое сопротивление. Схема измерения представлена на рисунке 30.

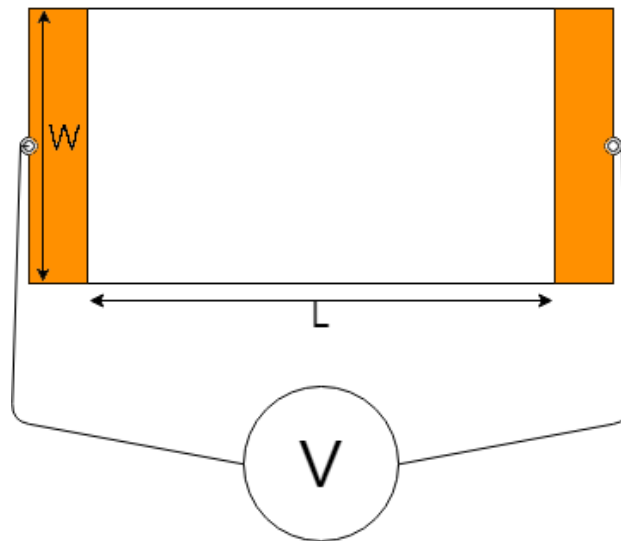


Рис. 30. Схема измерения электрического сопротивления образцов.

Электрическое сопротивление участка плёнки прямоугольной геометрии можно выразить следующим равенством: $R = \rho \times \frac{L}{W \times d}$, где ρ – удельное сопротивление материала плёнки, L – длина плёнки, W – ширина плёнки, d – толщина плёнки. Если $L = W$, тогда $R = \rho/d \equiv R_s$, т.е. сопротивление одного квадрата плёнки не зависит от размеров квадрата, а только от величины удельного сопротивления и толщины. При исследовании тонких плёнок, у которых толщина очень мала или её сложно определить, используют величину R_s . Эта величина называется удельным поверхностным сопротивлением плёнки и выражается в Омах на квадрат (Ом/□). Данная величина широко используется для сравнения электрического сопротивления плёнок. При использовании величины R_s формула для электрического сопротивления будет переписана в следующем виде: $R = R_s \times \frac{L}{W}$. Для удобства перепишем формулу: $R_s = R \times \frac{W}{L}$, где R — измеренное сопротивление. В общем случае, если форма образца отличается от прямоугольной, а поле в плёнке неоднородное, используют метод ван дер Пау. В проведенных

экспериментах было определено влияние контактного сопротивления с помощью трёхзондового метода. Оно оказалось незначительным (менее 1%) на фоне измеряемых величин. Поэтому для определения сопротивления полученных графен-полимерных пленок использовали двухзондовый метод измерения.

2.7 Заключение по главе

На основании литературного обзора методов анализа графена, с использованием стандартных методик обработок изображений, разработана методика, позволяющая определить качество графеновых покрытий и степень его переноса на термополимер. В данной работе использовался следующий подход для аттестации синтезированного графена. С помощью оптической микроскопии с окислением подложки определялась степень покрытия меди графеном, количество зародышей на единицу площади, форма и размер графеновых кристаллов. Методом ДОЭ снималась карта кристаллографических ориентаций зерен медной подложки. Методом спектроскопии КРС определялось количество слоев графена и степень его дефектности. Далее графен переносили на полимер. По сопротивлению графен-полимерной пленки оценивалась степень повреждения графена во время переноса. С помощью оптики определялось наличие инородных включений в полимере. Анализ методом спектроскопии КРС показывал наличие графена на полимере. По медной подложке, оставшейся после переноса графена, с помощью оптической микроскопии и ДОЭ определялась степень переноса с различных зерен меди. Данный подход позволил оценить влияние условий синтеза на кинетику роста графена, и определить факторы, влияющие на качество переноса графена с меди на термополимер.

Глава 3. Процессы рекристаллизации меди при отжиге

В данной главе мы исследовали влияние условий отжига на структуру поверхности медной фольги. В экспериментах использовали медную фольгу “Alfa Aesar 13382”, толщиной 25 мкм и чистотой Cu(99,8%). Данная фольга используется во множестве работ посвященных CVD синтезу графена [57,58,61]. Фольга предварительно была очищена с помощью последовательной промывки в ацетоне, этиловом спирте и дистиллированной воде в ультразвуковой ванне. Отжиг очищенной фольги производился в термическом реакторе, при атмосферном давлении, с различными условиями: время 30, 60, 120, 180 и 600 мин; атмосфера Ar и H₂, при температурах 1030 °C и 1070 °C. Прогрев образцов проводился двумя способами. В первом случае, для создания градиентного нагрева (GradT), медная фольга протягивалась через горячую зону со скоростью 1 см/мин, в течение 30 мин. Во втором медная фольга резко помещалась в центральную зону реактора, и равномерно прогревалась до температуры отжига, за время порядка 2 мин, затем выдерживалась в течение установленного времени (ConstT).

Ориентация и размер зёрен меди были определены методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ) и построены гистограммы распределений кристаллографических ориентаций, как описано в методической части. На рис.31 представлена карта кристаллографических ориентаций зерен исходной медной подложки до отжига. Ориентации распределены равномерно, выделенного направления нет, что видно из гистограммы (рис 32). Средний размер медных кристаллитов составляет 12 мкм.

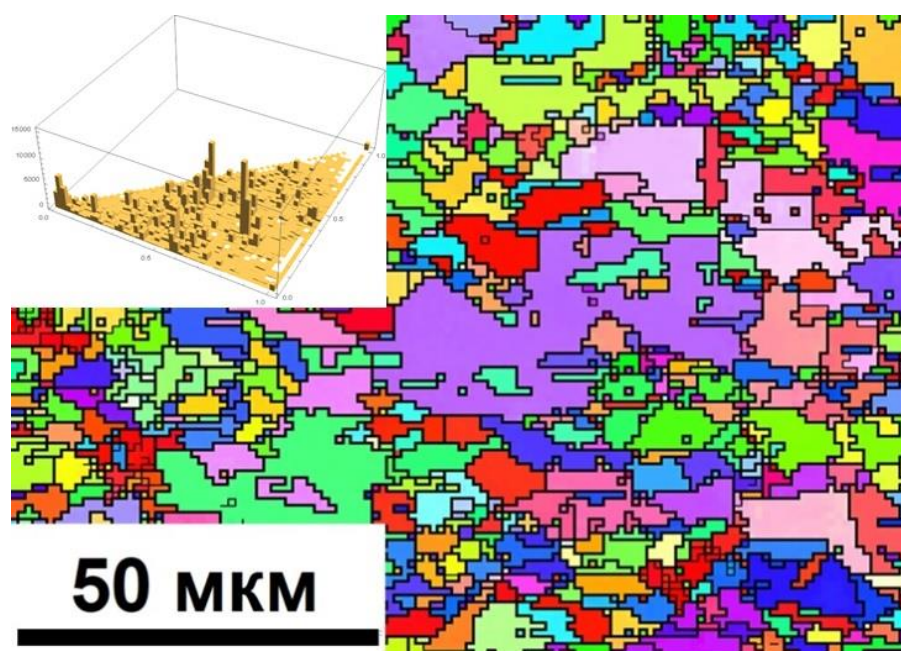


Рис. 31. ДОЭ(EBSD) карта образца исходной медной фольги до отжига

Последующая процедура отжига приводила не только к увеличению зерен меди, но и к изменению их кристаллической ориентации по отношению к поверхности фольги. На рис. 32, представлены карты ориентаций медной поверхности для образцов, отожжённых в течение 30 минут в атмосфере аргона, при различных температурах, с протягиванием через горячую зону и без. Из гистограмм видно, что за 30 минут отжига во всех случаях формируется выделенное направление ориентации зерен плоскостью (001) к поверхности. Средний размер кристаллитов при этом увеличивается и составляет около 42 мкм.

Увеличение температуры отжига с 1030 до 1070 °С при сохранении остальных параметров, приводит к увеличению среднего размера медных зерен до 83 мкм. Однако, доминирующая кристаллографическая ориентация не меняется – она остается той же (001).

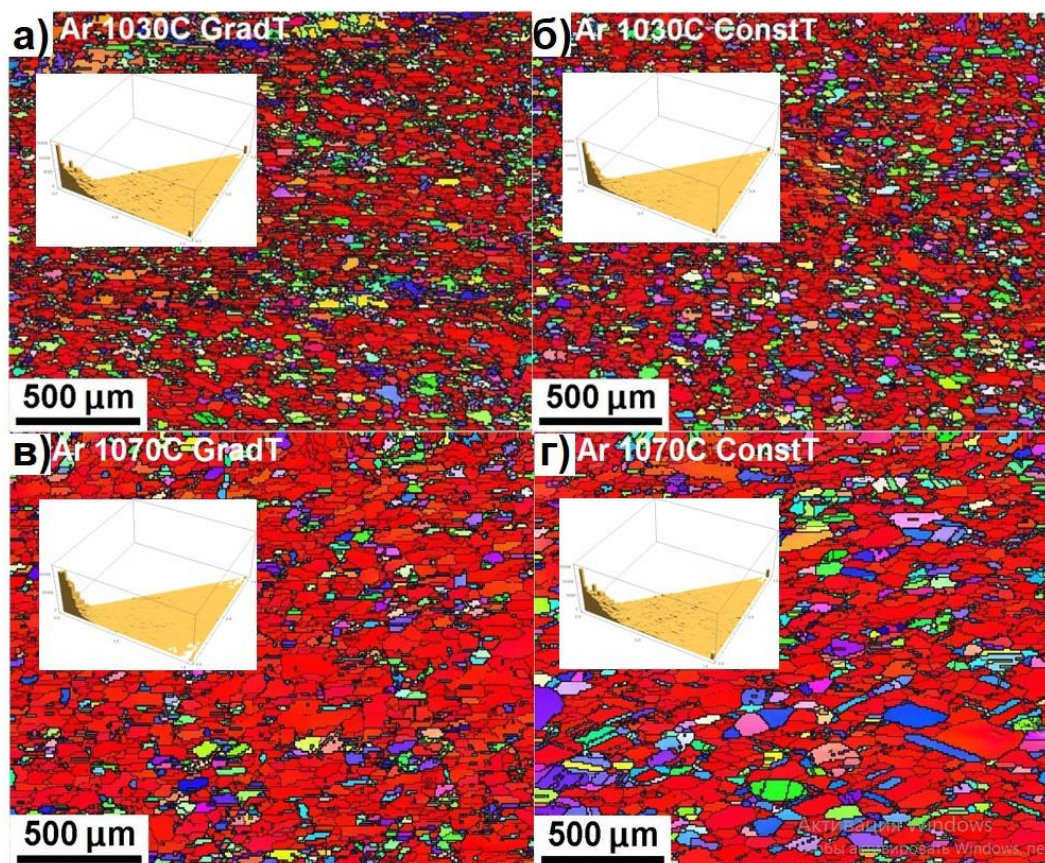


Рис. 32. ДООЭ(EBSD) карты образцов медной фольги (99.8%) после 30 минут отжига в атмосфере аргона при: (а) 1030 °С GradT; (б) 1030 °С ConstT; (в) 1070 °С GradT; (г) 1070 °С ConstT.

Отжиг в атмосфере водорода (рис 33) показывает схожую динамику рекристаллизации. На рис. 33а и рис. 33б представлены образцы медной фольги, отоженные в течение получаса при температуре 1030 °С в атмосфере водорода. Как и в случае с отжигом в аргоне наблюдается преимущественная ориентация (001), средний размер зерен при этом выше, чем в аргоне и составляют 77 для температуры 1030 °С и 116 для температуры 1070 °С.

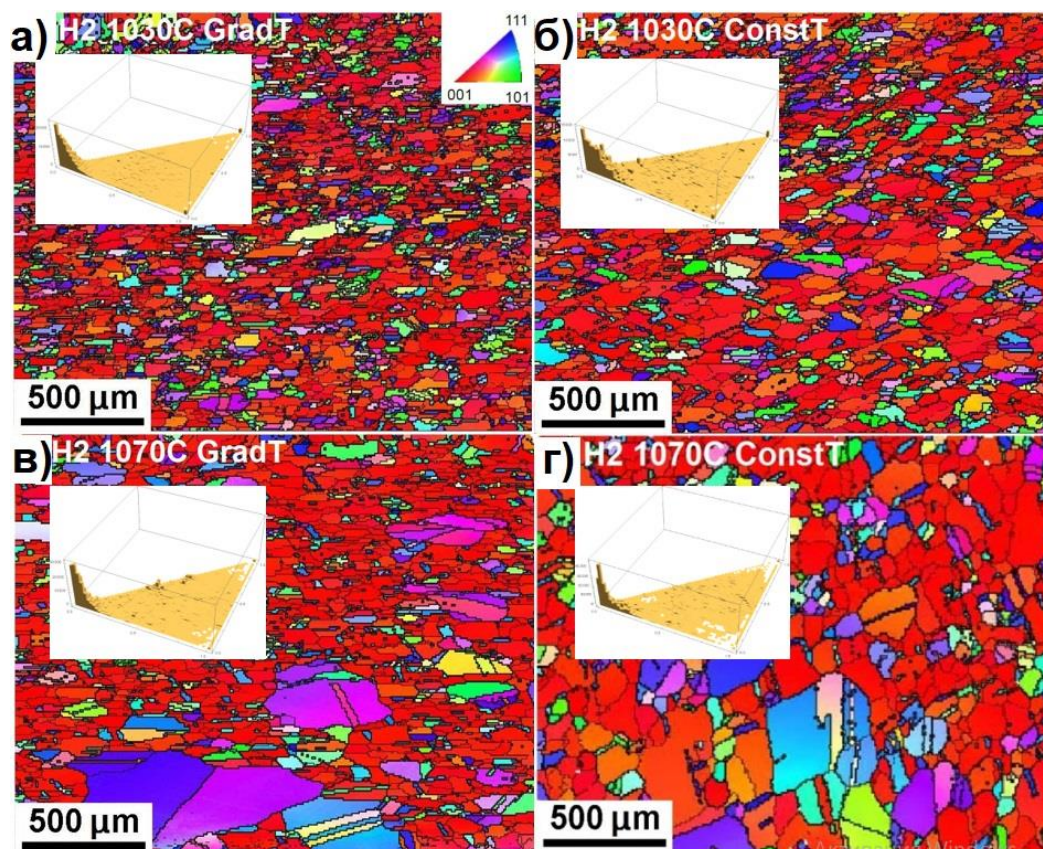


Рис. 33. ДООЭ(EBSD) карты образцов медной фольги (99.8%) после 30 минут отжига в атмосфере водорода при: (а) 1030 °C GradT; (б) 1030 °C ConstT; (в) 1070 °C GradT; (г) 1070 °C ConstT.

Карты кристаллических ориентаций для образцов, отожжённых при температуре 1070 °C в атмосфере водорода в течение 1 и 10 часов, представлены на рисунке 34. Для образцов, отожженных в течение часа, первоначально доминировавшая ориентация (001) всё еще занимает большую часть образца, однако, в результате процессов рекристаллизации, увеличивается размер зерен с другими кристаллографическими ориентациями – близкими к плоскостям (110) и (111). Средний размер зерен в этом случае составляет около 170 мкм, а для некоторых зерен достигает до 1000 мкм. После 10 часов непрерывного отжига при тех же условиях, что и в предыдущем случае, медный образец рекристаллизуется таким образом, что единственной доминирующей кристаллографической ориентацией становится плоскость (111), как наиболее энергетически выгодная. В результате

столь длительного отжига наблюдаются зерна меди миллиметровых размеров. По графику на рис. 34в видно, что скорость роста зерен меди на начальном этапе практически постоянна и составляет около 3 мкм/мин.

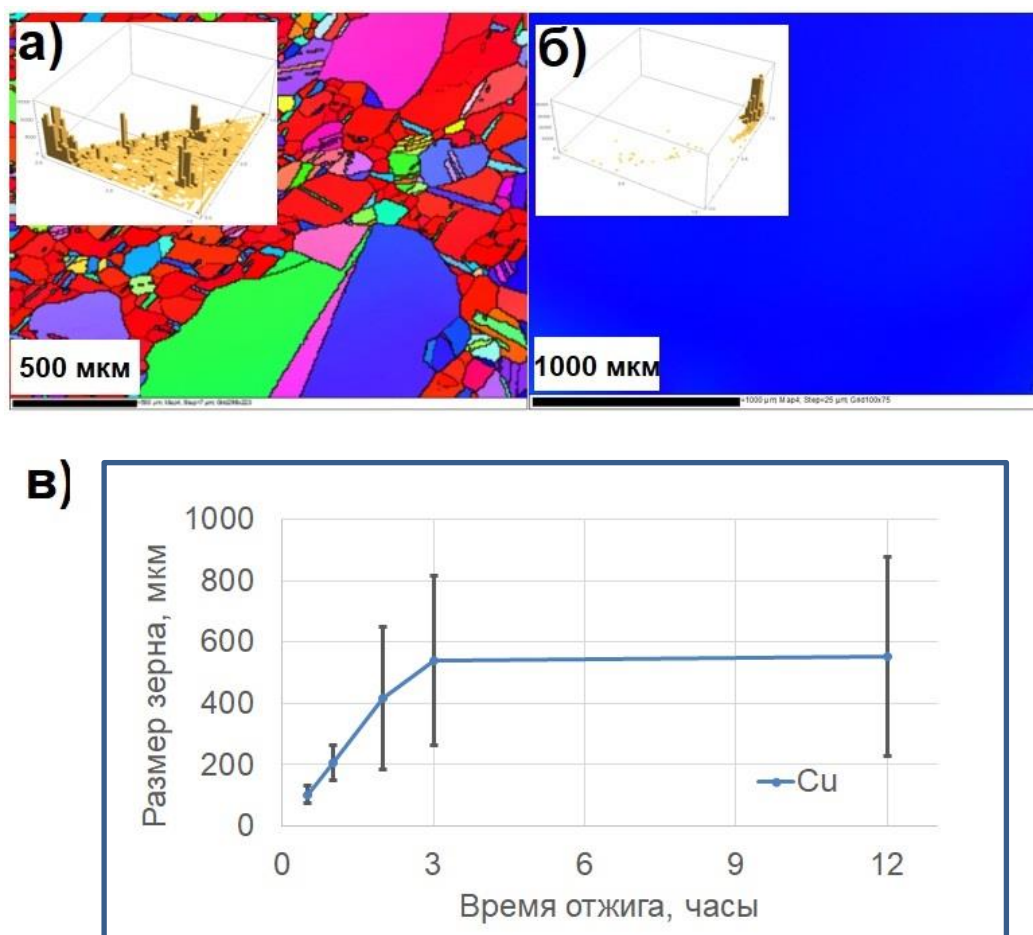


Рис. 34. ДОЭ(EBSD) карты образцов медной фольги (99.8%), отожженных в атмосфере водорода: (а) 1 час отжига при 1070 °С; (б) 10 часов отжига при 1070 °С); (в) зависимость среднего размера зерен меди от времени отжига.

Таким образом, отжиг образцов приводит к росту зерен и изменению их кристаллической ориентации относительно поверхности. На первом этапе происходит формирование зерен, ориентированных к поверхности фольги гранью (001), размер зерен при этом составляет 50-200 микрон, характерные времена отжига около 1 часа. При дальнейшем отжиге, происходит дальнейший рост зерен и изменение их кристаллической ориентации на (111). Доминирования зерен с

кристаллографической ориентацией (001), может объясняться различными механизмами. Например, авторы [66] связывают наличие доминирующей ориентации (001) с присутствием кислорода в образце меди. Наличие оксидной пленки на поверхности меди приводит к стабилизации ориентации (001) и делает ее наиболее энергетически выгодной в процессе отжига. Авторы утверждают, что с уменьшением толщины оксидного слоя, который восстанавливается в атмосфере водорода во время отжига, кристаллиты изменяют свою ориентацию с (001) на (111). В то же время, авторы работы [67] не использовали водород на стадии отжига медной фольги и получали из поликристаллической структуры монокристаллическую, ориентированную плоскостью (111). Полученные данные несколько отличаются от результатов вышеописанных двух работ [66] и [67]. В нашем случае, при отжиге в водороде происходит травление поверхностного оксидного слоя. Данные EDAX анализа свидетельствует о полном восстановлении поверхностной оксидной пленки на меди при отжиге в водороде в течение 30 минут. При этом текстура (001) всё также являлась доминирующей. Только при нескольких часах отжига, на поверхности медной фольги формируются крупные зерна с ориентацией (111). Следовательно, модификация поверхности в течение длительного времени не может быть обусловлена изменением свойств поверхностного оксидного слоя, а может быть объяснена диффузными процессами из объема материала.

Помимо степени чистоты медной подложки, фактором, определяющим эволюцию текстуры поверхности меди, может являться влияние поверхностной энергии и энергии внутреннего напряжения. К примеру, в работах [110,111] описывается зависимость эволюции текстуры от геометрии образца: например, в тонкой пленке меди, динамика изменения текстуры сильно зависит от энергии поверхности/границы раздела и потенциальной энергии деформации, за счет взаимодействия с подложкой и наличия дефектов. Из работы [112] известно, что плоскость (111) предпочтительна, так как обладает минимальной энергией поверхности/границы раздела, в то время как плоскость (001) может быть

предпочтительна в случаях уменьшения энергии внутреннего напряжения системы. В работе [113] сообщается о преобразовании исходно доминирующей текстуры (111) в текстуру (001) при более высоких температурах, и это поведение становится более выраженным с увеличением толщины медной пленки, полученной термическим напылением. Авторы связывают это наблюдение с увеличением роли внутренних напряжений, которые зависят от толщины пленки и условий ее роста. Когда разность потенциальной энергии деформации между зернами с границами (111) и (001) превышает разность поверхностных энергий, система будет формировать текстуру (001). В работе [114] также были продемонстрированы схожие результаты – увеличение доли зерен, ориентированных плоскостью (001) после процедуры отжига. Этот же результат подтверждают теоретические расчеты в работе [115] наиболее выгодной ориентацией, в случае сильных внутренних напряжений, является плоскость (001).

Таким образом, метод создания и последующей обработки фольги также может оказывать сильное влияние на эволюцию текстуры поверхности. В работах [116], показано что прокатка и последующий отпуск металлических изделий типа прут и лист приводит к формированию выделенных ориентаций. В данном случае кристаллическая текстура определяется двумя факторами, наличием сдвиговых направлений, вдоль которых происходит движение кристаллитов при прокатке и концентрация дефектов в структуре, которая зависит от интенсивности деформаций.

Рост и объединение монокристаллов должны сопровождаться релаксацией дефектов и вытеснением примесных атомов на его поверхность. Скорость данных процессов должна определяться главным образом температурой. Характерный линейный масштаб диффузных процессов имеет порядок толщины фольги (25 мкм), таким образом, при размере зерен большем толщины фольги можно предполагать, что все примесные атомы и дислокации в металле вытеснены на границы зерен. Это приводит к тому, что при больших размерах зерен их структура определяется главным образом поверхностной энергией, которая минимальна для поверхности (111). Влияние водорода обусловлено травлением оксидного слоя, кроме того для

меди известен эффект “водородной болезни”, когда диффундирующий в объем меди водород восстанавливает кислород до воды, которая создает высокое давление в меди и уходит в газовую фазу, повреждая материал. Таким образом, в атмосфере водорода скорость удаления примесного кислорода лимитируется не диффузией связанного кислорода, а диффузией водорода и воды в условиях отжига.

Для определения времени диффузии (t) на характерный масштаб толщины фольги ($L = 25[\text{мкм}]$) мы использовали формулу:

$$t = \frac{L^2}{2D}$$

Из литературных данных зависимость коэффициентов диффузии (D) от температуры для кислорода и водорода в меди выглядит, как показано на рис. 35. Для оценки времени диффузии дефектов мы использовали коэффициент самодиффузии в меди. Оценка показала, что время диффузии при температуре 1070°C для кислорода ($D_{\text{Cu-O}} = 3 * 10^{-5} \left[\frac{\text{см}^2}{\text{сек}} \right]$, $t_{\text{Cu-O}} = 10^{-1}[\text{сек}]$) и водорода ($D_{\text{Cu-H}} = 3 * 10^{-4} \left[\frac{\text{см}^2}{\text{сек}} \right]$, $t_{\text{Cu-H}} = 10^{-2}[\text{сек}]$) порядка десятых и сотых доли секунды. Это много меньше времен, роста зерен меди, которые мы получаем. То есть диффузия кислорода и водорода не является лимитирующим фактором. Кроме того, это показывает, что водород проникает в объем меди и начинает восстанавливать оксид меди раньше, чем кислород успевает диффундировать на поверхность. Время диффузии дефектов ($D_{\text{Cu-Cu}} = 4 * 10^{-9} \left[\frac{\text{см}^2}{\text{сек}} \right]$, $t_{\text{Cu-Cu}} = 13 [\text{мин}]$) на характерный масштаб толщины составило порядка десяти минут, что согласуется с временем и скоростью роста зерен в наших экспериментах. Значит, именно этот процесс является лимитирующим в нашем случае.

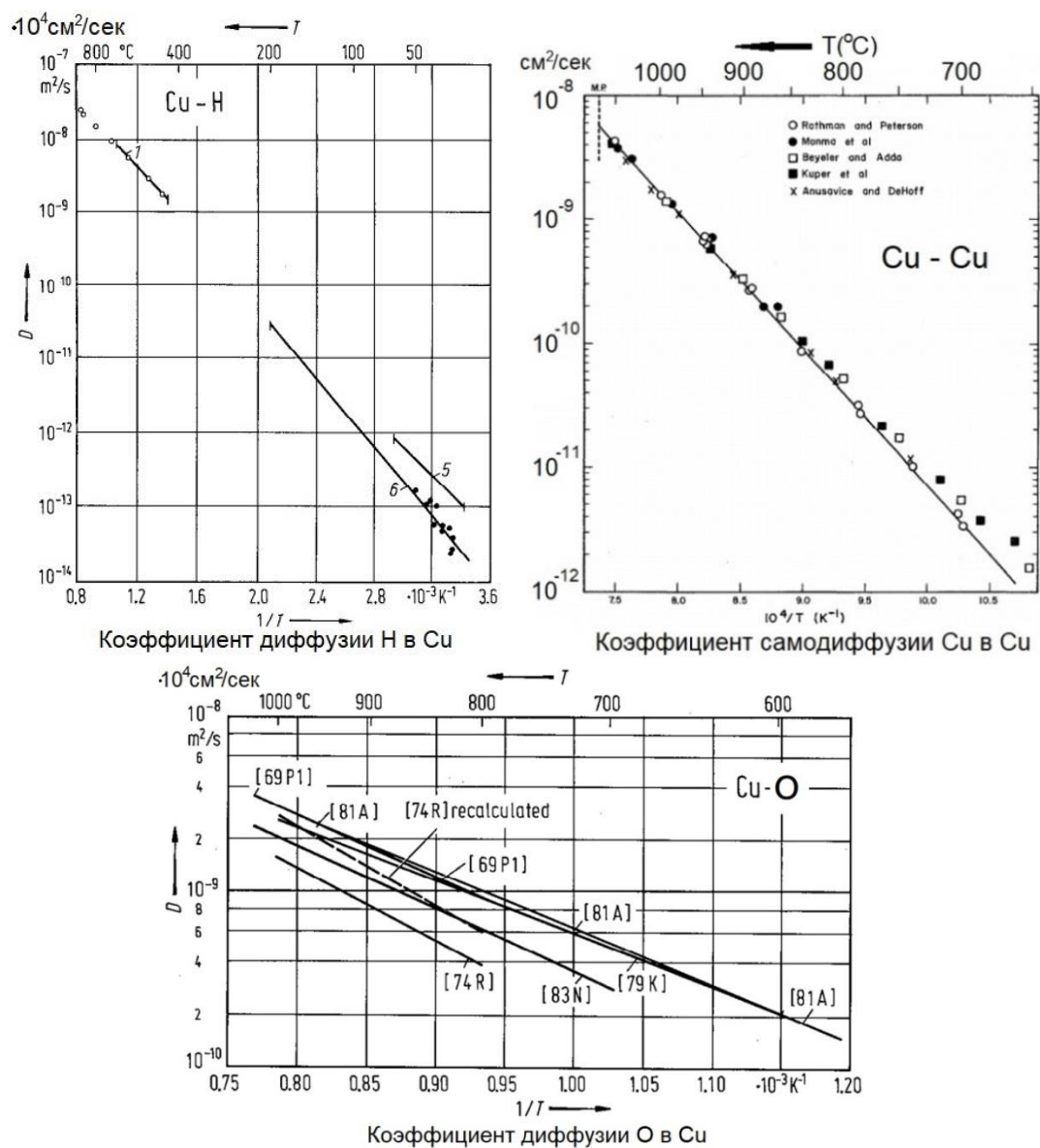


Рис. 35. Зависимости коэффициентов диффузии от температуры для кислорода, водорода и самодиффузии в меди [117,118].

3.1 Заключение по главе

Таким образом, показано что путем предварительной термической обработки можно добиться поликристаллической структуры зерен, ориентированных в направлениях близких к (001), либо монокристаллической пленки с ориентацией (111). Параметры отжига подложки для формирования заданной текстуры должны определяться в соответствии с ее чистотой и методом производства. Показано, что скорость роста зерен зависит от температуры и состава атмосферы. При этом отжиг медной фольги с созданием температурного градиента вдоль поверхности меди не влияет на формирование единой кристаллической ориентации зерен меди по отношению к поверхности. В соответствии с полученными экспериментальными данными, влияние водорода заключается в травлении поверхностного оксидного слоя, стабилизирующего границы зерен. Оценка времени диффузии для кислорода водорода и самодиффузии меди на характерный масштаб толщины фольги показала, что лимитирующим фактором для роста зерен медной подложки является диффузия внутренних дефектов к границам зерен и к поверхности. Выбор текстуры медной подложки должен быть определен требованиями к параметрам графенового слоя - размер 2D кристаллов графена и дефектность слоев, которые в свою очередь определяются предполагаемым направлением использования. Например, для приложений, таких как газовые сенсоры и нагреватели, применение бездефектного графена не эффективно. Кроме того, для приложений, требующих перенос графена необходимо так же учитывать, что сила взаимодействия графенового слоя с поверхностями, имеющими различные ориентации, так же может различаться.

Глава 4. Влияние условий CVD синтеза на формирование графена на медной подложке

Особенностью CVD методов является высокая чувствительность к параметрам синтеза, что позволяет с одной стороны управлять процессами синтеза, с другой приводит к трудности сопоставления результатов, полученных различными авторами. В таблице 3 для примера представлен набор статей за последние 6 лет, в которых синтез графена производится на меди, при атмосферном давлении, с использованием метана, водорода и аргона. При близких условиях синтеза получают графеновые структуры с различными параметрами: количеством слоев от 1 до 10, размерами 2D-кристаллов от 10-1000 мкм. Такой разброс данных говорит о том, что в настоящий момент нет однозначного представления о полном наборе параметров определяющих процесс роста графена.

Таблица 3. Представленные в литературе режимы синтеза и параметры графеновых структур, полученных методом CVD на меди, при атмосферном давлении, с использованием метана, водорода и аргона.

Статьи	Расход газа $\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{Ar}$ [ст.см ³ /мин]	t [мин]	T [°C]	Графеновое покрытие
[119]	10 : 20 : 500	20	1050	Сплошное покрытие 1-2 слоя
[120]	0,0005 - 0,001 : 15 – 20 : 500 – 1000	50 - 100	1035	Домены 100 - 2000 мкм
[121]	0.017-0.05 : 12.5 : 487	60	1060	Неполное покрытие, домены 70 мкм
[122]	0.6–1.0 : 20–300 : 500	20 - 60	1130	Гексагональные домены 20 - 600 мкм, 5 - 10 слоев
[123]	30 : 100 : 200	10	970	Сплошное покрытие, 8 слоев
[124]	1,2 : 300 : 500	60	1020 - 1080	Домены до 80 мкм, 1-3 слоя
[125]	0,01 : 50 : 500	300 - 600	1070	Гексагональные домены 200 - 1000 мкм, 2 слоя
[126]	9 : 10 : 300	10	780 - 973	Сплошное покрытие, 2-3 слоя

На настоящий момент основное внимание исследователей направлено на возможность контролируемого синтеза необходимого количества слоев и увеличение площади графеновой плоскости. При синтезе на медных подложках растворение углерода в металле подложки происходит в незначительной степени. Растворимость углерода в меди достигает 0,008 масс.% при 1084°C [127]. Основными процессами, определяющими рост графена, являются диссоциация молекул углеводорода на поверхности меди, в том числе на границах уже сформировавшихся графеновых структур, и поверхностная диффузия углерода к границам графеновых структур, растущих на поверхности меди. Как уже отмечалось в обзорной части, механизм CVD синтеза графена включает в себя множество реакций, в большинстве своем эти реакции являются обратимыми, обуславливающими рост и разрушение графенового слоя. Скорости этих реакций в прямом и обратном направлении определяются внешними условиями и концентрациями реагентов. Для получения графена высокого качества необходимо добиться “правильного” баланса между этими процессами, при этом подавлять рост второго и последующих слоёв. Среди основных процессов можно выделить скорость разложения углеводородов на поверхности, т.е. скорость подачи углеводородов, далее диффузные процессы, обуславливающие массоперенос материала в область роста графенового слоя, и травление углеродных (графитовых) структур. В идеальном процессе синтеза должен быть достигнут баланс данных процессов разложения, транспортировки и травления дефектных структур.

В данной работе проведено комплексное исследование влияния параметров синтеза на кинетику формирования графеновых покрытий. Показатели, по которым оценивались графеновые покрытия — это количество слоёв, степень дефектности и степень покрытия поверхности. Стратегия исследования заключалась в последовательном изучении влияния параметров синтеза (концентрация метана, температура, концентрация водорода). Большое количество параметров, влияющих на процесс роста графеновых структур, обуславливает высокую трудоемкость комплексного исследования. Оптимизация поиска эффективных режимов синтеза

была организована на основе последовательных итераций. На первом этапе на основе литературных данных были выбраны наиболее часто используемые режимы (следует отметить, что имеющиеся в настоящий момент литературные данные по синтезу графена имеют существенный разброс). Так же на основе литературных данных была разработана технология предварительной подготовки (очистки) подложек. На втором этапе был проведен поиск оптимального режима при варьировании концентрации метана в смеси. Далее, третий этап, фиксировалась концентрация метана, и исследовалось влияние температуры, определялась «лучшая» по выбранным критериям точка. Четвертый этап – исследовалось влияние концентрации водорода. Таким образом, получена карта режимов синтеза и исследовано влияние параметров (температура, состав смеси). Далее, возможна более точная юстировка параметров синтеза, с целью повышения качества синтезируемых структур, повторной вариацией параметров стартуя с экспериментально определенных режимов, тем не менее, полученных результатов достаточно для анализа кинетики процессов.

4.1 Влияние концентрации метана, температуры и концентрации водорода на синтез графена

В данной главе представлено экспериментальное исследование влияния параметров AP-CVD синтеза на количество слоев и структуру графеновых покрытий. В качестве варьируемых параметров были выбраны концентрация метана в смеси синтеза, концентрация водорода и температура синтеза. Диапазоны параметров были выбраны таким образом, чтобы в граничных точках исследуемого диапазона, не происходило формирование графеновых структур. Максимальная точка по температуре 1070°C , ограничивалась температурой плавления меди. Задачей исследования являлось определение параметров синтеза, при которых на поверхности меди формируется преимущественно однослойный графен с минимальным количеством дефектов.

Влияние концентрации метана исследовалось в следующих условиях: температура синтеза 1000°C , время экспозиции 10 мин, концентрация водорода 9%, концентрация метана менялась от 0,02% (200 ppm) до 2% (20000 ppm). КРС спектры синтезированных материалов, представленные на рис. 10а. Анализ методом спектроскопии КРС показал, что полученные при синтезе образцы представляют собой многослойный графен, от 3 до 7 слоев (ширина на полувысоте (FWHM) 2D линии порядка 60 см^{-1} , интенсивность линии 2D более чем в два раза ниже интенсивности G линии) различной дефектности. С уменьшением концентрации метана в смеси газов при синтезе уменьшается степень дефектности формирующегося графенового покрытия, $I(D)/I(G)$ уменьшается с 0,33 до 0,07 (рис. 36а). Уменьшение концентрации метана в смеси синтеза приводит к уменьшению площади поверхности, покрытой графеном. При концентрации метана в смеси синтеза 0,1%, зафиксирован переход структуры графенового покрытия от сплошного к отдельно расположенным островкам (рис. 36б). Прекращение роста графеновых структур происходит при концентрации метана в смеси синтеза менее 0,1%.

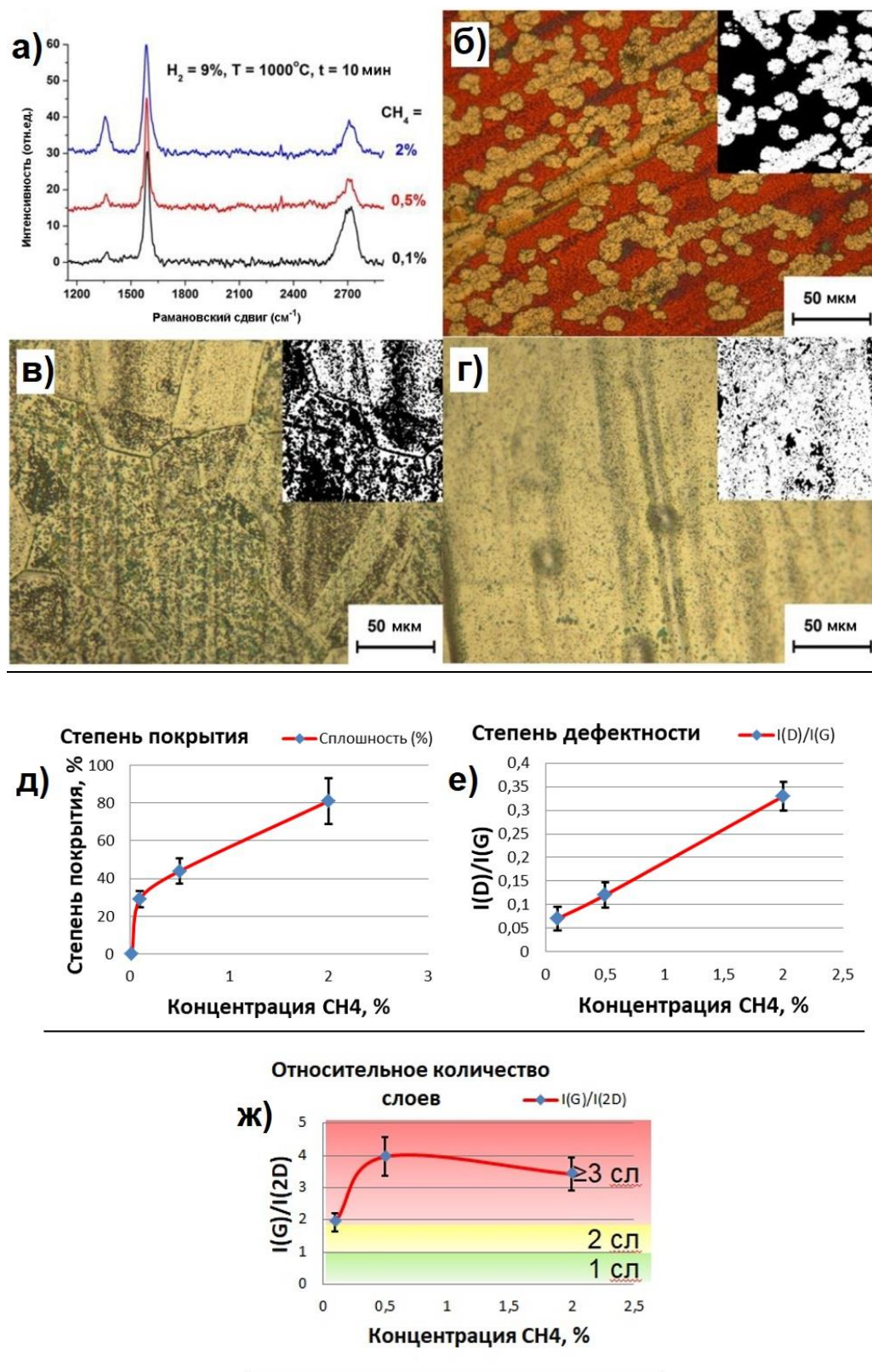


Рис. 36. (а) КРС спектры образцов, полученных при различных концентрациях метана в смеси синтеза: 0.1, 0.5 и 2%; (б), (в), (г) – оптические снимки при концентрации метана в смеси синтеза 0.1, 0.5, и 2%, соответственно; (д), (е), (ж) – параметры графенового покрытия.

При фиксированной концентрации метана 0,2% были проведены эксперименты при температурах синтеза 860 °С, 930 °С, 1000 °С, 1070 °С ($\text{Ar} = 90.8\%$, $\text{H}_2 = 9\%$, $\text{CH}_4 = 0.2\%$ времени экспозиции 10 мин). На рис. 37а представлены КРС спектры, полученных образцов. На спектре образца, синтезированного при температуре 860°С, не обнаружено линий характерных для графитовых структур. При более высоких температурах происходит формирование графеновых структур на поверхности, при этом с увеличением температуры при синтезе уменьшается степень дефектности покрытия (отношение $I(\text{D})/I(\text{G})$ уменьшается). Так же с увеличением температуры синтеза уменьшается отношение $I(\text{G})/I(2\text{D})$, вместе с этим уменьшается FWHM(2D). Эти данные указывают на уменьшение количества слоев с ростом температуры синтеза. При температуре 930°С формируется более 3 слоев, при 1000°С – 2-3 слоя, при 1070°С – 1-2 слоя.

Из оптических снимков видно увеличение степени покрытия с ростом температуры рис. 37б-г. При температуре 1070°С, была достигнута степень покрытия близкая к 74%.

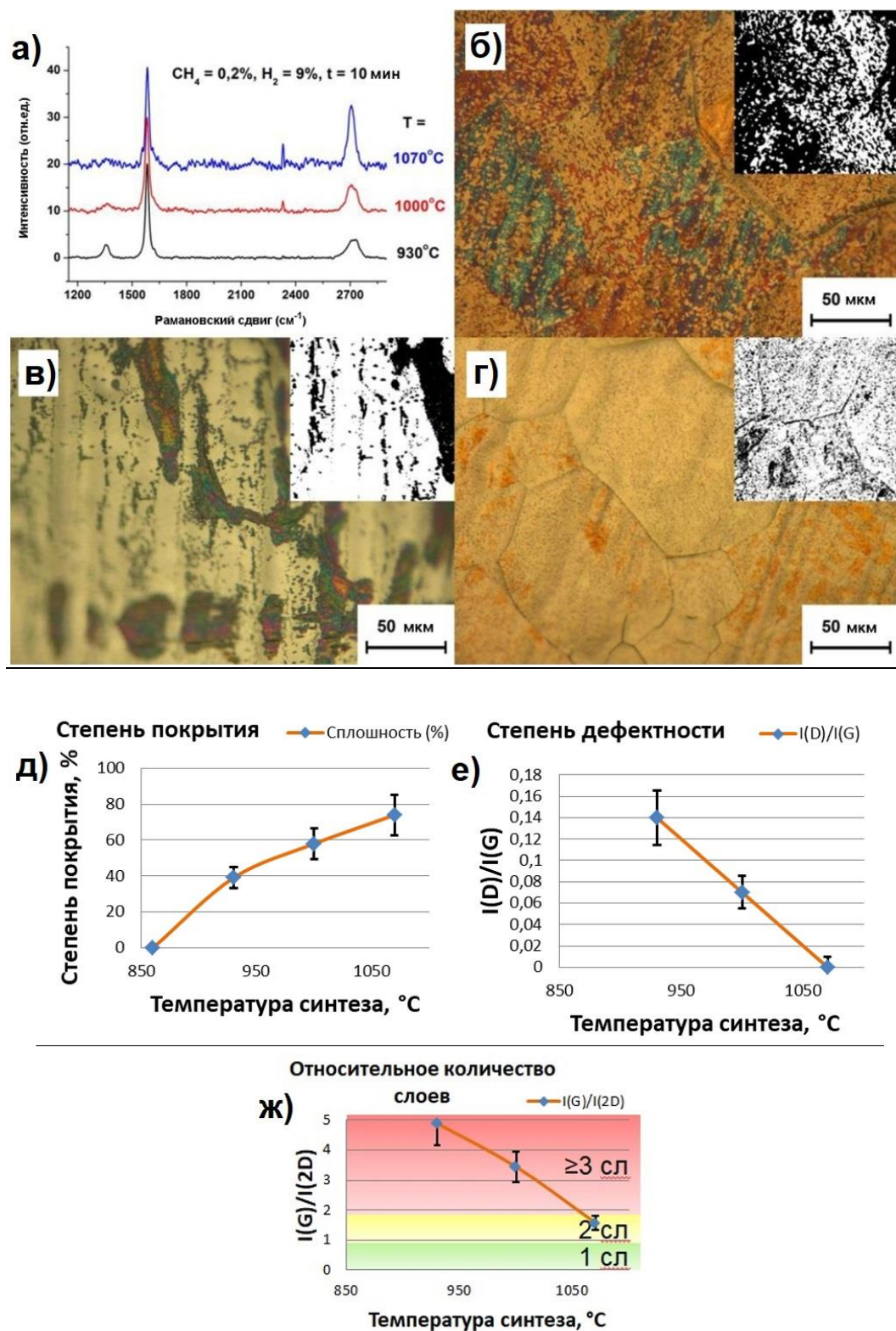


Рис. 37. (а) КРС спектры образцов, полученных при различной температуре синтеза: 930°C, 1000°C, 1070°C; (б), (в), (г) оптические снимки при температуре синтеза: 930°C, 1000°C, 1070°C, соответственно; (д), (е), (ж) – параметры графенового покрытия.

Анализ влияния концентрации водорода на рост графенового покрытия проведен в условиях: концентрация CH_4 (0,1%), $T=1070^\circ\text{C}$, время выдержки 10 мин, концентрация H_2 менялась от 2% до 45%, концентрация Ag менялась так, чтобы компенсировать изменение концентрации водорода и сохранить общий расход газов в 111 ст.см³/мин. На образцах, синтезированных при максимальной и минимальной концентрации водорода 2 и 45%, графеновых покрытий не обнаружено.

Образец, полученный при концентрации водорода 9%, имеет частичное, сетчатое покрытие (рис. 38б). По данным КРС спектроскопии, графеновое покрытие по большей части состоит из одного слоя (рис.38а). При концентрации водорода 18% получено сплошное покрытие преимущественно однослойного типа. Совокупность параметров данного образца: степень покрытия, дефектность, количество слоев (КР: $\text{FWHM}(2\text{D}) \sim 30 \text{ см}^{-1}$, $I(\text{G})/I(2\text{D}) \sim 1$, низкое $I(\text{D})/I(\text{G})$ отношение; оптическая микроскопия: степень покрытия более 96 %). На образце, полученном при концентрации водорода 27%, обнаружено частичное покрытие островкового типа. По данным КРС спектроскопии количество слоев составляет 1-2. Наличие дефектов незначительное.

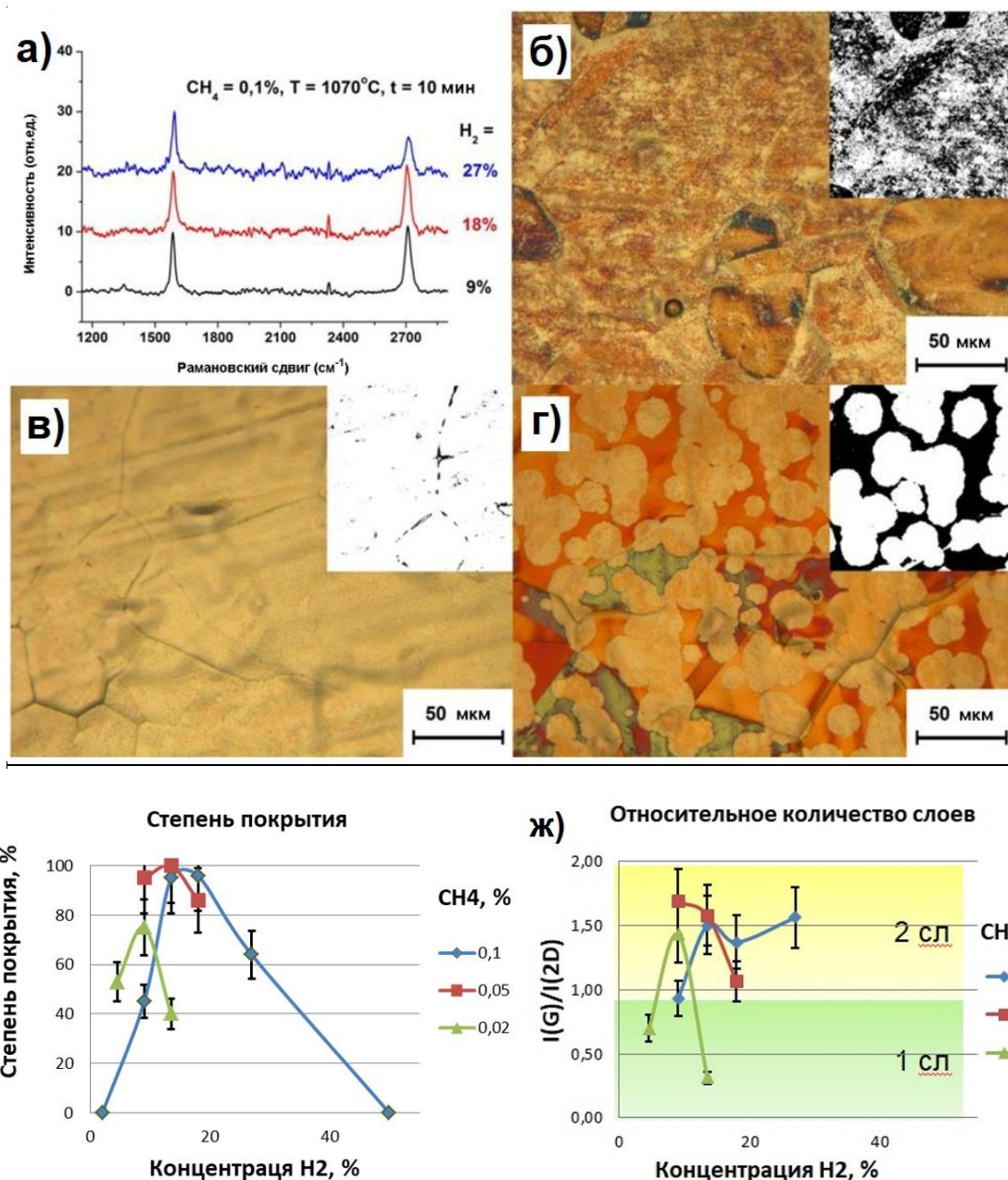


Рис. 38. (а) – КРС спектры образцов, полученных при различной концентрации водорода в смеси синтеза: 9%, 18%, 27%; (б), (в), (г) – оптические снимки при концентрации водорода в смеси синтеза: 9%, 18%, 27%, соответственно; (д), (е), (ж) – параметры графенового покрытия.

В серии наших экспериментов уменьшали концентрацию метана в смеси синтеза от 2% до 0,02%, пока на получаемых подложках не переставало формироваться графеновое покрытие. Данные эксперименты показали, что уменьшение

концентрации метана приводит к уменьшению степени покрытия поверхности, а также к уменьшению его дефектности. Это можно объяснить тем, что большая концентрация метана обеспечивает большой поток углерода на поверхность меди, где проходит синтез. Что приводит к повышению скорости роста графена и увеличению количества центров зарождения, соответственно, возрастает количество границ. При этом скорость травления дефектных областей постоянна при различных концентрациях, что так же может приводить к увеличению дефектности структур, при больших концентрациях метана. Однако, уменьшение концентрации метана не приводит к переходу от многослойных графеновых структур к однослойным. Причина многослойности может заключаться в высокой дефектности структур, дефекты первых графеновых слоев могут служить зародышами для образования последующих.

Следующим варьируемый параметр - температура синтеза. При увеличении температуры увеличивается скорость в прямом направлении в реакциях диссоциации углеводородов, и увеличиваются скорости диффузных процессов на поверхности. Наши эксперименты показали, что увеличение температуры синтеза приводит к уменьшению дефектности графена и уменьшению количества слоёв. Так как температура влияет на скорость разложения метана, увеличение температуры увеличивает поток углерода на поверхность меди. По аналогии с концентрацией метана, увеличение потока углерода должно приводить к увеличению степени дефектности графенового покрытия, но наблюдается противоположная картина, степень дефектности уменьшается. Это можно объяснить увеличением подвижности углеродных мономеров и димеров на поверхности меди, что приводит к формированию более качественной плоскости графена. Таким образом, AP-CVD синтез при температуре близкой к плавлению меди является предпочтительным для роста графенового покрытия с меньшим количеством слоев и дефектностью.

Концентрация водорода влияет на процесс синтеза графена не монотонно. Роль водорода заключается в ингибировании разложения метана и катализе разложения адсорбированного метана на поверхности [128,129]. Так же, растворенный в меди

водород влияет на диффузию углеродных радикалов на поверхности меди, что оказывает влияние на качество формирующегося графена. Таким образом, H_2 влияет на хемосорбцию CN_4 (адсорбция, десорбция, время миграции углеводородов по поверхности и разложение).

Для более детального исследования влияния водорода на синтез было проведено еще две серии экспериментов. В первой серии экспериментов для расхода газа CN_4 0.022 ст.см³/мин (0,02% от общего расхода) использовали расход H_2 5, 10 и 15 ст.см³/мин (4,5, 9 и 13,5%), время синтеза 10 мин. Во второй для расхода газа CN_4 0.055 ст.см³/мин (0,05%) использовали расход H_2 равный 10, 15 и 20 ст.см³/мин (9, 13,5 и 18%), время синтеза 10 мин. На рис. 39 представлены оптические снимки поверхности медной подложки, окисленной на воздухе после синтеза графена, а КРС спектры представлены на рис. 40. По оптическим снимкам видно, что изменение концентрации H_2 немонотонно влияет на степень покрытия подложки графеном и соответственно скорость синтеза. Для обеих серий экспериментов наблюдается максимум степени покрытия на средних концентрациях H_2 . А именно, для концентрации CN_4 0,02% на H_2 9%, а для CN_4 0,05% на H_2 13,5%. Причем с увеличением концентрации H_2 уменьшается размер графеновых доменов, а с уменьшением концентрации H_2 домены теряют свою четко выраженную форму, и покрытие приобретает сетчатый вид. Это показывает, что изменение концентрации водорода влияет на несколько процессов, протекающих во время синтеза.

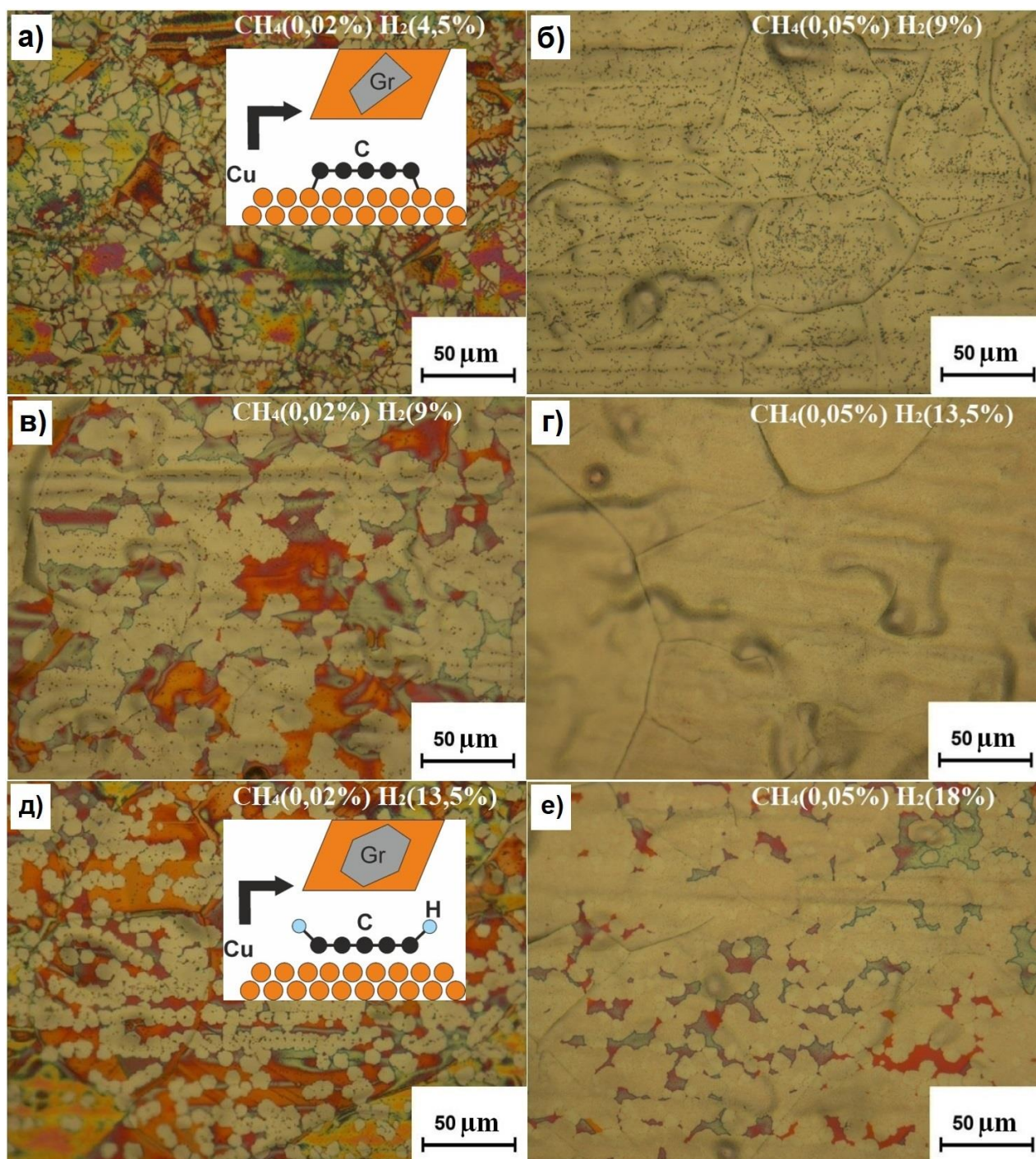


Рис. 39. Оптические снимки поверхности медной подложки, окисленной на воздухе после синтеза графена. Светло-желтые области соответствуют не окислённой меди, покрытой графеном. (а) - образец, синтезированный с расходом CH₄ 0.022 и H₂ 5 ст.см³/мин (соответствует 0,02% и 4,5% от общего расхода газа); (б) - CH₄ 0.055 и H₂ 10 ст.см³/мин (0,05% и 9%); (в) - CH₄ 0.022 и H₂ 10 ст.см³/мин (0,02% и 9%); (г) - CH₄ 0.055 и H₂ 15 ст.см³/мин (0,05% и 13,5%); (д) - CH₄ 0.022 и H₂ 15 ст.см³/мин (0,02% и 13,5%); (е) - CH₄ 0.055 и H₂ 20 ст.см³/мин (0,05% и 18%).

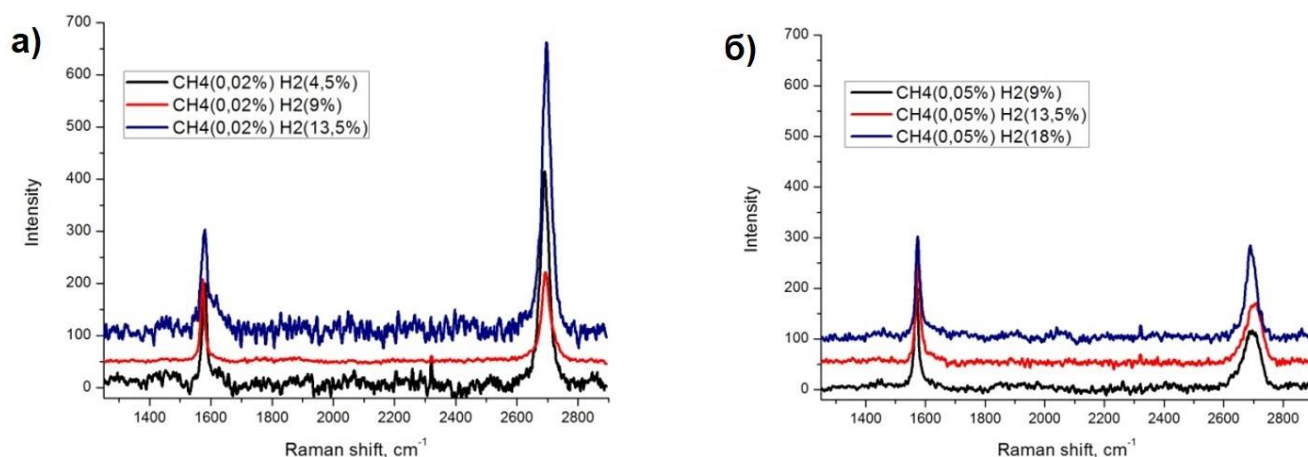


Рис. 40 КРС спектры (нормированные на G линию и смещены по высоте относительно друг друга) образцов, синтезированных (а) - с расходом CH_4 0,02% и H_2 4,5%, 9%, 13,5%; (б) - с расходом CH_4 0,05% и H_2 9%, 13,5%, 18%.

В процессе синтеза на поверхности медной подложки под действием высокой температуры CH_4 разлагается в присутствии со-катализатора H на радикалы CN_x и H, $x < 4$. В дальнейшем эти CN_x радикалы разлагаются на атомарный C или рекомбинируют в димеры C_2H_y . В результате на поверхности меди существуют следующие элементы (H, C, CN, CH_2 , CH_3 , CH_4 , C_2 , C_2H , и C_2H_2) [43,130]. Большинство этих реакций обратимы и изменение концентрации водорода или метана будет смещать равновесие в ту или иную сторону. Увеличение концентрации метана, как говорилось выше, увеличивает поток углерода к местам роста графеновых структур, и скорость синтеза возрастает (рис. 39 б и в; г и д). При больших концентрациях водорода происходит усиление травления формирующихся графеновых структур. То есть когда водорода становится слишком много, реакция гидрирования отдельных частиц становится доминирующей, и химическое равновесие смещается к травлению посредством десорбции гидрированных частиц в газовую фазу [131].

Дополнительный эффект влияния водорода заключается в следующем, при росте графенового кристалла атомы, расположенные на границе, имеют

незамкнутые химические связи и могут взаимодействовать либо с водородом из газовой фазы, либо с атомами подложки. Согласно расчетам, в [131] края графенового домена, пассивированные атомами медной подложки, гораздо легче травятся, чем края, пассивированные атомами водорода. В [131] утверждается, что каталитический эффект водорода заключается в стабилизации краев, растущих графеновых доменов. Такой каталитический эффект имеет ограничение. Увеличение концентрации водорода, до определенного момента, приводит к насыщению, то есть почти все атомы на краях пассивируются водородом. Дальнейшее увеличение концентрации водорода не повлияет на данный процесс, а только уменьшит концентрацию углеродосодержащих фрагментов и ускорит травление образовавшихся графеновых доменов. Увеличение концентрации метана практически не влияет на процесс насыщения краев графеновых доменов водородом, изменяя только скорость травления и роста графенового слоя. Сетчатый, неоднородный вид графеновые покрытия (рис. 39 а, б) приобретают из-за пассивации краев доменов атомами подложки. В этом случае дефекты, микрорельеф, ориентация и границы зерен медной подложки приводят к формированию дефектов и границ растущего графенового слоя, изменяя форму графеновых 2D-кристаллов.

В литературе для описания состава смеси синтеза, пользуются различными способами: указывают абсолютное значение расходов газов, парциальное давление газов в смеси или коэффициент их отношения. Это важно учитывать для сравнения данных. В данной работе, если рассматривать отношение H_2/CH_4 , то максимальная скорость роста для CH_4 (0,02%) достигается при коэффициенте $H_2/CH_4 = 450$, а для CH_4 (0,05%) этот коэффициент $H_2/CH_4 = 270$. При подобных условиях синтеза, для концентрации CH_4 0,1% максимальная скорость синтеза достигалась при отношении $H_2/CH_4 = 180$. Таким образом, для достижения максимальной скорости синтеза при увеличении концентрации CH_4 так же необходимо увеличивать концентрацию H_2 , но коэффициент H_2/CH_4 не сохраняется.

Анализ образцов методом КРС спектроскопии (рис. 40) показал, что отдельные домены являются однослойными, а для образцов, где покрытие переходит в сплошное, характерен сигнал от двух-трех слоев. Мы предполагаем, что в наших условиях синтеза во время роста отдельные домены, достигая соседних границ, наслаиваются друг на друга. В литературе в последнее время обсуждается модель “перевернутого свадебного торта” для роста графена. Согласно данной модели в центре нуклеации, которым может служить дефект поверхности меди или место критической концентрации углерода, сначала формируется и растет первый слой графена. Если концентрация водорода на поверхности меди не достаточна, то края растущего графенового домена пассивируются атомами подложки, что препятствует проникновению углеродных фрагментов под первый слой, и рост происходит только на нем. Если же водорода оказывается достаточно, то края графенового домена пассивируются атомами водорода, при этом под первый слой могут проникать углеродные фрагменты и от центра нуклеации начинается рост второго и последующих слоев [132]. Причем скорость роста второго и последующих слоев отличается от первого слоя, так как между поверхностью меди и первым слоем графена создаются иные условия синтеза, как в отдельной микро-CVD камере. В работе [119] предполагается, что данный процесс можно подавить, окислив поверхность медной подложки перед непосредственным синтезом. В этом случае диффузия углеродных фрагментов по поверхности меди затруднится, и будет образовываться только один слой графена, но при этом скорость роста должна снизиться.

4.2 Энергия активации роста графена

Наиболее часто в литературе [133,134] применяется кинетическая модель в которой предполагается, что скорость роста покрытия ($V_{\text{покрытия}}$) пропорциональна доли поверхности меди непокрытой графеном:

$$V_{\text{покрытия}} = \frac{d\bar{S}}{dt} = \alpha(1 - \bar{S}),$$

где $\bar{S}$ – степень покрытия меди графеном, $(1 - \bar{S})$ – доля открытой медной поверхности, соответственно. Это предположение подразумевает что метан, который служит источником углерода в росте графена, разлагается только на открытой поверхности меди. Интегрируя уравнение получаем:

$$\bar{S}(t) = 1 - \exp[-\alpha t],$$

где α – константа зависящая от температуры синтеза.

Отсюда:

$$\alpha = -\frac{\ln(1-\bar{S})}{t},$$

Для определения энергии активации (E_a) роста графена предлагается использовать уравнение Аррениуса в виде:

$$\alpha(T) \sim \exp\left[\frac{-E_a}{kT}\right],$$

где k – постоянная Больцмана, T - температура синтеза.

$$\exp\left[\frac{-E_a}{kT}\right] = -A \frac{\ln(1-\bar{S})}{t},$$

где A - некая константа.

$$\exp\left[\frac{-E_a}{kT}\right] = -A \frac{\ln(1-\bar{S})}{t},$$

$$\frac{-E_a}{kT} = \ln\left(-\frac{A}{t}\right) + \ln(\ln(1 - \bar{S})),$$

$$-\ln(\ln(1 - \bar{S})) = \frac{1}{kT} E_a + \ln\left(-\frac{A}{t}\right),$$

Используя данное уравнение и полученную нами зависимость степени покрытия меди графеном от температуры при постоянном времени, по наклону мы определили энергию активации роста графена E_a для наших условий (рис. 41), которая составила 1,17 эВ. Данное значение согласуется с результатами экспериментальных работ других авторов 2,7 эВ [133], 1,5 эВ [134], и теоретическими расчетами 1-3 эВ [130].

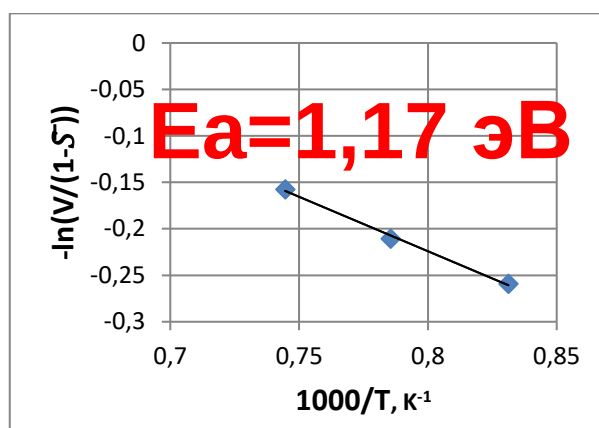


Рис 41. Энергия активации роста графена.

4.3 Определение скорости роста графеновых кристаллов с помощью модели Джонсона - Мела - Аврами - Колмогорова

Как говорилось ранее, в литературе применяется кинетическая модель в предположении, что скорость роста покрытия ($V_{\text{покрытия}}$) пропорциональна доли поверхности меди непокрытой графеном, на которой происходит разложение метана. В такой постановке первоначально скорость роста покрытия является самой высокой, а затем уменьшается по мере роста графена и уменьшения открытой поверхности меди. Однако, такой подход не описывает увеличение скорости роста в начальный момент времени за счет интенсивного образования зародышей. Вместо этого выделяют стадию зародышеобразования и стадию роста графена, на которой влиянием формирования новых зародышей на скорость роста покрытия пренебрегают. Однако, очевидно, что зародышеобразование продолжается в течение всего процесса (хоть и подавляется со временем за счет уменьшения открытой поверхности меди доступной для зародышеобразования, и его вклад уменьшается с увеличением количества крупных графеновых кристаллов). Следовательно, использование модели, которая описывает суммарный процесс образования новых зародышей и роста уже образованных позволит описать кинетику роста графенового покрытия, как на начальной стадии, так и при росте с малой долей открытой медной фольги.

Для расчета частоты нуклеации и скорости роста отдельных графеновых кристаллов мы предлагаем использовать уравнение Аврами-Колмогорова приведенное к двумерному виду, которое позволяет связать скорость роста графенового покрытия со скоростью роста индивидуальных зародышей и частотой зародышеобразования, и описывает данный процесс, не разделяя на стадии.

В оригинальном виде уравнение Аврами-Колмогорова описывает процесс фазового перехода в объёме, заключающийся в образовании и росте кристаллов при условии пренебрежения влиянием процесса роста кристаллов на температуру окружающего их незакристаллизованного вещества. Таким образом, предполагается, что скорость роста кристаллов и вероятность появления нового

зародыша в единице ещё не закристаллизованного объёма в единицу времени (интенсивность зародышеобразования) зависит только от времени. Другим важным предположением является предположение, что все кристаллы имеют одинаковую выпуклую форму. Это предположение позволяет корректно учитывать коалесценцию кристаллов, растущих в непосредственной близости. Так же предполагается, что кристаллизующийся объём много больше объёма одного кристалла и постулируется пуассоновский закон нуклеации (для применения статистической интерпретации происходящих процессов). В рамках данных предположений из точного решения задачи о кристаллизации объёма следует, что доля закристаллизованного объёма $\bar{V}$ зависит от времени следующим образом [135]:

$$\bar{V}(t) = 1 - \exp \left[- \int_0^t J(t') V(R(t', t)) dt' \right],$$

где $J(t')$ – интенсивность образования нового зародыша в единице объёма в момент времени t' , $V(R)$ – объём кристалла размера R , $R(t', t)$ – размер кристалла, зародившегося в момент времени t' , к моменту времени t .

В случае роста графеновых кристаллов на поверхности в качестве интенсивности образования нового зародыша в единице объёма необходимо использовать интенсивность образования нового зародыша на единице площади, а в качестве объёма растущего кристалла необходимо использовать площадь графенового кристалла. Таким образом, все рассуждения в [135] остаются без изменений. Что же касается необходимых для вывода уравнения Авраами-Колмогорова предположений, то условия синтеза графена позволяют с хорошей точностью удовлетворить данным предположениям:

- В предположении постоянной концентрации углерода на поверхности скорость роста v графеновых кристаллов (скорость движения границы) можно считать постоянной.
- Ввиду высокой подвижности и большого количества атомов углерода на поверхности меди процесс нуклеации можно считать пуассоновским.

- В предположении постоянной концентрации углерода на поверхности интенсивность зарождения новых графеновых кристаллов на единицу открытой поверхности меди (частота зародышеобразования) J является постоянной.
- Кристаллы графена имеют одинаковую выпуклую форму, приближенную к круглой.
- Площадь подложки значительно превышает площадь одного графенового кристалла.

В общем случае для задачи о зарастании подложки двумерными кристаллами формула Колмогорова для покрытия $\bar{S}$ будет иметь следующий вид:

$$\bar{S}(t) = 1 - \exp \left[- \int_0^t J(t') S(R(t', t)) dt' \right],$$

где $J(t')$ – интенсивность образования нового зародыша на единице площади медной поверхности, не покрытой графеновыми кристаллами в момент времени t' ; $S(R)$ – площадь кристалла размера R ; $R(t', t)$ – размер кристалла, зародившегося в момент времени t' , к моменту времени t .

В оговоренных выше условиях формула приобретает следующий вид:

$$\bar{S}(t) = 1 - \exp \left[- \int_0^t J \pi v^2 (t - t')^2 dt' \right] = 1 - \exp \left[- \frac{\pi}{3} J v^2 t^3 \right]$$

При этом эволюция плотности зародышей на единицу площади $\bar{N}$ описывается следующим выражением:

$$\bar{N}(t) = \int_0^t J \exp \left[- \frac{\pi}{3} J v^2 t'^3 \right] dt' - \text{количество зародышей на единицу площади}$$

Измерив, степень покрытия $\bar{S}(t_1)$ и плотности зародышей $\bar{N}(t_1)$ в определенный момент времени t_1 , по оптическим снимкам (рис. 42), мы можем решить обратную задачу и определить скорости роста v и интенсивность зародышеобразования J :

$$v = \sqrt{\frac{-\ln(1-\bar{S}(t_1))}{\frac{\pi}{3}t_1^3 J}} - \text{скорость роста 2D кристалла}$$

$$J = \frac{\bar{N}(t_1)}{t_1} \frac{1}{\int_0^1 \exp(\ln(1-\bar{S}(t_1))\tau^3) d\tau} - \text{интенсивность зародышеобразования}$$

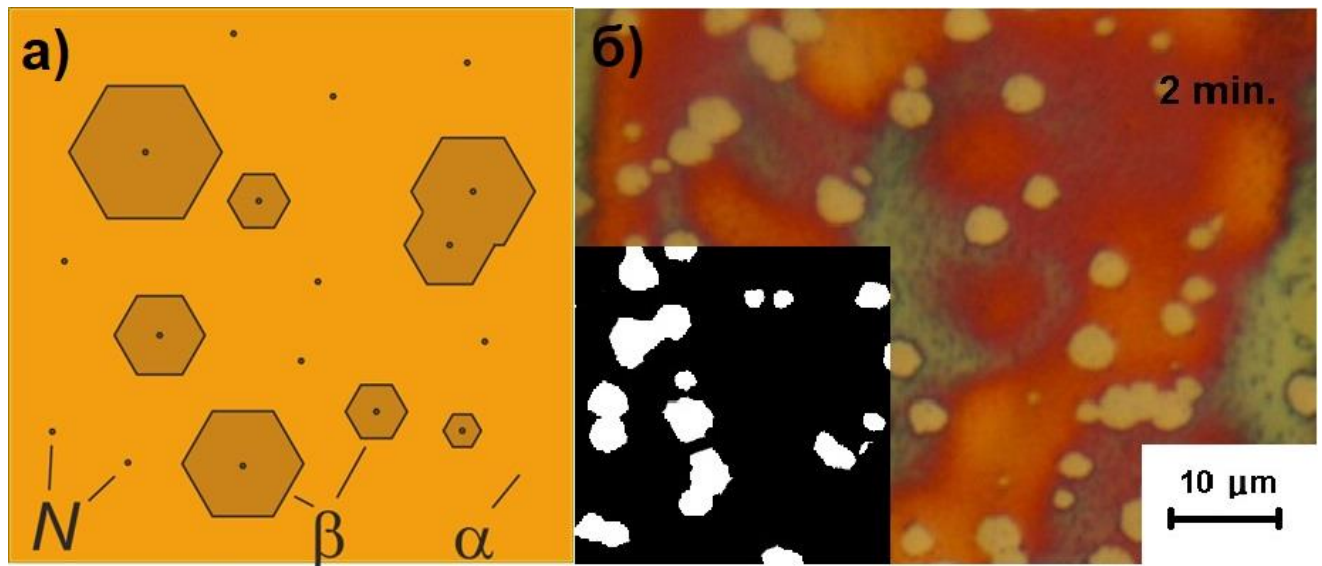


Рис. 42. (а) Схема возникновения и роста зародышей графена на поверхности меди в предположениях модели Аврами-Колмогорова (N – зародыши графеновых 2D кристаллов, α - открытая поверхность меди, β - графеновые 2D кристаллы). (б) Оптический снимок образца, синтезированного в условиях Ag(81%) + H₂(18%) + CH₄(0,2%), T=1070°C, t=2 мин.

Полученные значения в наших экспериментах (для условий синтеза Ag(81%) + H₂(18%) + CH₄(0,2%), T=1070°C) составили: v (2 мин) = 2,22 [мкм/мин], J (2 мин) = 0,023 [мкм⁻²мин⁻¹]; v (3 мин) = 3,03 [мкм/мин], J (3 мин) = 0,021 [мкм⁻²мин⁻¹]. Они близки к значениям полученными другими авторами: v = 0,16-2 мкм/мин [136]; v = 2,6 – 3,5 мкм/мин, J = 0,012 мкм⁻²мин⁻¹ [137].

Видно, что зависимость степени покрытия медной поверхности графеном от времени, полученная нами из теории Колмогорова, существенно отличается от

зависимости, используемой в [133,134] в связи с упомянутыми ограничениями их кинетической модели. Однако, приведя зависимость, полученную из теории Колмогорова к тому же виду, что и используемую в [133,134], легко заметить, что отличие заключается лишь в степени, с которой время входит в уравнение.

$$\bar{S}(t) = 1 - \exp[-\alpha_1 t]$$

и

$$\bar{S}(t) = 1 - \exp[-\alpha_2 t^3]$$

Для вычисления энергии активации мы использовали экспериментальные результаты, полученные при одинаковом времени синтеза, поэтому само это время не влияет на наклон кривой на рис. 41. Таким образом, степень с которой время входит в уравнение не влияет на метод определения энергии активации. Поэтому, несмотря на то, что в [133,134] и других работах для вычисления энергии активации используется значительно отличающийся закон роста покрытия, полученные значения энергии активации можно сравнивать.

Предложенная нами модель расчёта позволяет из скорости зарастания медной поверхности графеном и концентрации зародышей, определяемых в эксперименте, определить скорость роста на границе графенового кристалла. Рассчитанные нами скорости роста кристаллов ($v = 2,22-3,03$ мкм/мин) совпадают с данными авторов, полученными при анализе эволюции размеров кристаллов графена от времени синтеза [136,137]. Скорость роста новой фазы, определенная по приведенной к двумерному виду модели Аврами-Колмогорова, может использоваться для описания кинетики роста графенового слоя с учетом диффузных процессов на поверхности открытой меди и каталитического разложения метана из газовой фазы, что необходимо для создания полной расчетной модели роста графенового покрытия на меди.

4.4 Заключение по главе

Таким образом, в данной главе, исследовано влияние концентрации метана, водорода и температуры синтеза на площадь покрытия и качество однослойного графена формирующегося при осаждении из газовой фазы на меди. Показано, что концентрация метана главным образом влияет на степень покрытия и степень дефектности графеновых образцов. Температура определяет количество графеновых слоев и степень дефектности графеновых плоскостей. Показано, что изменение концентрации водорода немонотонно влияет на степень покрытия подложки графеном. Это свидетельствует о том, что водород участвует в нескольких конкурирующих процессах. Один, из которых это стабилизация краев, растущих графеновых доменов. Другой, это травление формирующихся графеновых структур и процессы разложения углеводородных радикалов на поверхности медной подложки и в объеме. Показано, что при малых концентрациях водорода изменяется форма графеновых 2D-кристаллов. Предположено, что изменение формы графеновых 2D-кристаллов связано с пассивированием краев атомами медной подложки, при малых концентрациях водорода. По экспериментальным данным определена энергия активации роста графена. Определены скорости роста и интенсивности зародышеобразования графеновых 2D-кристаллов с помощью модели Джонсона - Мела - Авраами – Колмогорова, приведенной к двумерному виду.

Глава 5. Перенос графена с медной подложки на полимер

5.1 Влияние условий переноса на электрическое сопротивление графен-полимерных композитов

Метод CVD позволяет получать графен высокого качества, большой площади и с определенным количеством слоёв. Графен, полученный данным методом, можно использовать в создании защитных покрытий, гибких прозрачных электродов, газовых сенсоров, высокочастотной электроники и многого другого. Однако, в подавляющем числе случаев практического использования графена, подразумевается его перенос с каталитической подложки, на которой был произведен синтез на некоторую выбранную подложку – к примеру, на полимерное покрытие или же на привычную кремниевую подложку. Процесс переноса является трудоемкой задачей — необходимо обеспечить сохранность кристаллической структуры графена. В настоящее время, при переносе чаще всего используется метод химического травления каталитической подложки. Минус данного метода – безвозвратная потеря подложки, на которой был проведен синтез графена, что в свою очередь приводит к значительному удорожанию производства различных устройств на основе графена. Высокая стоимость производства – не единственный минус химического травления. Нерастворенные остатки металлической подложки, даже в небольших количествах, могут приводить к деградации уникальных свойств графена. Поиск альтернативных способов переноса, способных сохранить каталитическую подложку и уникальную кристаллическую структуру графена ведется до сих пор. Один из возможных вариантов – механический способ переноса с использованием полимера полиэтилентерефталат/этиленвинилацетат (ПЭТ/ЭВА). Однако, успешное использование данного метода сводится к пониманию того, каким образом происходит взаимодействие между графеном и подложкой. Силы взаимодействия графена с поверхностями металлической подложки и полимера в процессе механического переноса и различные деформации могут оказывать значительное влияние на образцы графена.

Данная глава посвящена развитию методов механического переноса графена на полимеры. Для исследования влияния условий переноса на электрическое

сопротивление графен-полимерных композитов использовали следующий порядок действий:

1. Синтез сплошных пленок графена с заданными параметрами на медных подложках;
2. Перенос графена с медных подложек на полимеры;
3. Анализ полученных графен-полимерных композитов и медных подложек, оставшихся от переноса, методом оптической микроскопии;
4. Измерение электрического сопротивления графен-полимерных композитов.

Условия получения образцов подробно описано в главе “Методики переноса графена с медной подложки на полимеры”. Напомним основные моменты. Были синтезированы два вида графеновых пленок со сплошным покрытием: однослойные и многослойные. Для нанесения полимера на графен были использованы методы – спин-коутинга и горячего прессования с использованием полимеров ПММА и ПЭТ/ЭВА соответственно. Удаление медной подложки производилось с помощью механического разделения и химического травления в 40% растворе азотной (HNO_3) кислоты. Для характеристики полученных композитов полимер-графен, измерялось их электрическое сопротивление. Основная цель данной работы – сравнение вышеперечисленных методов переноса однослойного и многослойного графена и выявление типов дефектов, возникающих при механическом переносе. Также исследована зависимость электрического сопротивления композитов полимер-графен в зависимости от температуры спекания.

Сопротивление графен-полимерных пленок определяется параметрами исходных графеновых структур, а именно размерами графеновых кристаллических фрагментов и их дефектностью, а также влиянием последующих обработок, связанных с процедурами переноса. При переносе методом спин-коутинга, механические деформации образцов минимальны, поэтому данные полимер-графеновые пленки можно рассматривать как эталонные пленки, имеющие максимальную проводимость для CVD графена, синтезированного в наших

условиях. В таблице 4 представлены результаты измерений сопротивлений графен-полимерных пленок, полученных путем переноса однослойного и многослойного графена на ПММА полимер. Попытка механического разделения пленки ПММА и медной подложки, покрытой графеном, показала, что графен остается на поверхности меди.

Таблица 4. Сопротивления образцов, полученных методом спин-коутинг с применением ПММА полимера.

Гр/ПММА-хим.		Гр/ПММА-мех.стаб.	
1-слойный (кОм/□)	Несколько- слойный (кОм/□)	1-слойный (кОм/□)	Несколько- слойный (кОм/□)
0,87±0,08	1,07±0,15	∞	∞

Таким образом, сопротивление графеновых плёнок, обусловленное главным образом контактными сопротивлениями между кристаллами графена составляет около 1 кОм/□. Перенос графеновых структур на ПЭТ/ЭВА, осуществлялся при различных температурах, лежащих в границах плавления ЭВА (106 °С) и плавления ПЭТ (250 °С) [138]. При химическом удалении меди сопротивление образцов (рис. 43) уменьшается с ростом температуры спекания, что говорит об улучшении адгезии полимера к графену. При этом характер температурных зависимостей для однослойного и многослойного графена идентичен рис. 43. При максимальных температурах сопротивление полученных пленок для многослойных и однослойных образцов составило 1,5 кОм/□, данное значение выше, чем у образцов, полученных на ПММА, что связано с термическими деформациями полимера и меди при запекании образцов ПЭТ/ЭВА.

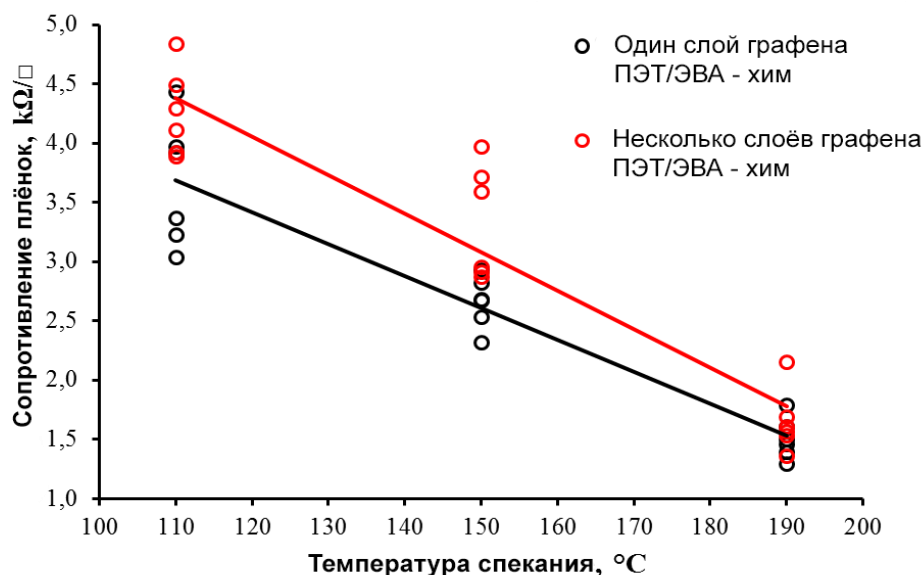


Рис. 43. Зависимость сопротивления образцов от температуры спекания для 1-слойного и многослойного Гр/ПЭТ/ЭВА-хим.

Коэффициент линейного теплового расширения (α) меди и ЭВА различаются на порядок, $\alpha_{\text{медь}} = 16.6 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ и $\alpha_{\text{ЭВА}} = 180 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ соответственно. Для графитовой плоскости он отрицателен вплоть до достижения температуры 427°C и равен $\alpha_{\text{Гр}} = -1.2 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Формулу для линейного теплового расширения $dL = \alpha \cdot L \cdot dT$ приведем к виду $(dL_1 - dL_2)/L \cdot 100\% = (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot dT \cdot 100\%$. Таким образом, мы получили разность относительного теплового расширения-сжатия двух материалов. После синтеза графена при температуре 1070°C и остывании до 110°C он уплотняется на 1,7% относительно меди. Горячее прессование, при температуре 110°C и остывание до комнатной температуры 20°C , приводит к уплотнению графена относительно ЭВА еще на 1,4%. Нагрев выше 106°C приводит к плавлению термоклей ЭВА, соответственно графен будет контактировать с жидким слоем ЭВА. Поэтому при нагреве от 110 до 190°C между ЭВА и графеновым покрытием не должно возникать механических напряжений за счет термических расширений.

С одной стороны, уплотнение графена на полимере могло бы способствовать уменьшению сопротивления, полученных графен-полимерных композитов, за счет

большого перекрытия контактных поверхностей отдельных графеновых чешуек. Однако проявляется противоположный эффект, во время горячего прессования из-за давления на образец и термического расширения происходит деформация графена и образование новых дефектов, что приводит к увеличению сопротивления. Полученные экспериментальные данные показывают, что минимальное сопротивление графен-полимерных образцов, полученных при спекании, в полтора раза выше, чем у эталонных образцов, полученных методом спин-коутинга, соответственно эффект, связанный с возникновением повреждений, преобладает.

При механическом разделении образцов, сопротивление пленок увеличивается до значений более 100 кОм/□, что говорит о подавляющем вкладе внесенных механических повреждений в проводимость образцов. Достичь хорошей повторяемости результатов удалось только при стабилизации подложек, для уменьшения их радиуса изгиба при разделении меди и полимера. Изменение сопротивления пленок в зависимости от температуры спекания Гр/ПЭТ/ЭВА с последующим механическим разделением, представлено на рис. 44. Видно, что в случае с однослойным графеном сопротивление образцов не зависит от температуры спекания, что говорит о том, что во всех случаях адгезии к полимеру достаточно для полного переноса графеновых слоев. Тем не менее, происходят существенные механические деформации, приводящие к тому, что сопротивление образцов увеличивается до 7-8 кОм/□, по сравнению с образцами, полученными при химическом удалении меди. При переносе многослойного графена сопротивление с увеличением температуры значительно падает, и достигает значения для однослойного графена при температуре спекания 190 °С.

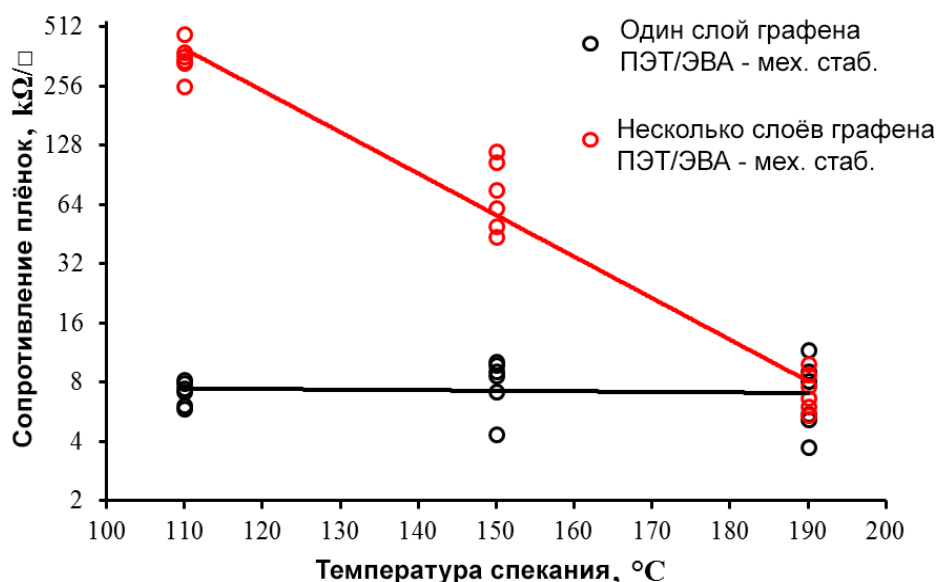


Рис. 44. Зависимости сопротивления образцов от температуры спекания для 1-слойного и многослойного Гр/ПЭТ/ЭВА-мех.стаб., полученные в эксперименте.

Анализ количества, оставшегося на медной фольге графена проводился оптическим методом после окисления медной подложки на воздухе, при температуре 190 °C в течение 10 минут. Анализ оптическими методами поверхности полимеров с графеновым слоем и поверхности отожжённой медной подложки, оставшейся после разделения, показал, что основными типами дефектов является наличие газовых пузырей и выколотых областей с частичным переносом графена. Наличие газового пузыря в объеме между полимером и графеном приводит к отсутствию контакта полимера с графеном, поэтому перенос графена с пятна контакта с пузырем не происходит рис. 45. При повышении температуры спекания, газопроницаемость и эластичность полимеров увеличивается, что приводит к вытеснению пузырей и диффузии газов через полимер. На поверхности полимера и меди для образцов, полученных при температуре спекания 190 °C, следы пузырей не были обнаружены. Данный эффект определяет изменение сопротивления образцов от температуры спекания при химическом травлении. При механическом разделении данный эффект так же должен проявляться, но он не имеет определяющего значения.

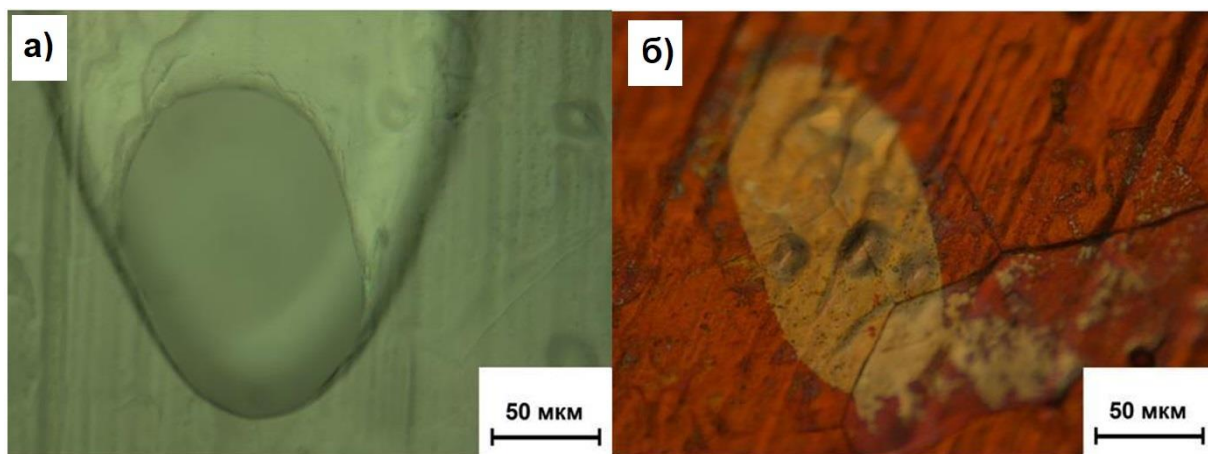


Рис. 45. Оптические снимки после снятия 1 сл. графена методом Гр/ПЭТ/ЭВА-мех.стаб при температуре спекания 110°C: (а) газовый пузырь на поверхности полимера; (б) пятно контакта газового пузыря на медной поверхности.

Второй тип дефектов связан с неполным переносом графена с областей, ограниченных границами зерна рис. 46. Этот эффект наиболее ярко проявляется для несколькихслойного графена. Верхние графеновые слои имеют менее сплошное покрытие и при слабой адгезии с полимером переносятся с фрагментами нижнего подслоя, оставляя поврежденный первый слой на поверхности меди. При повышении температуры спекания образцов, текучесть полимера увеличивается, и полимер лучше заполняет неоднородности рельефа. За счет этого увеличивается площадь контакта графена и полимера, соответственно адгезия между ними улучшается. При этом сопротивление образцов определяется только основным сплошным слоем и одинаково для однослойных и несколькихслойных образцов.

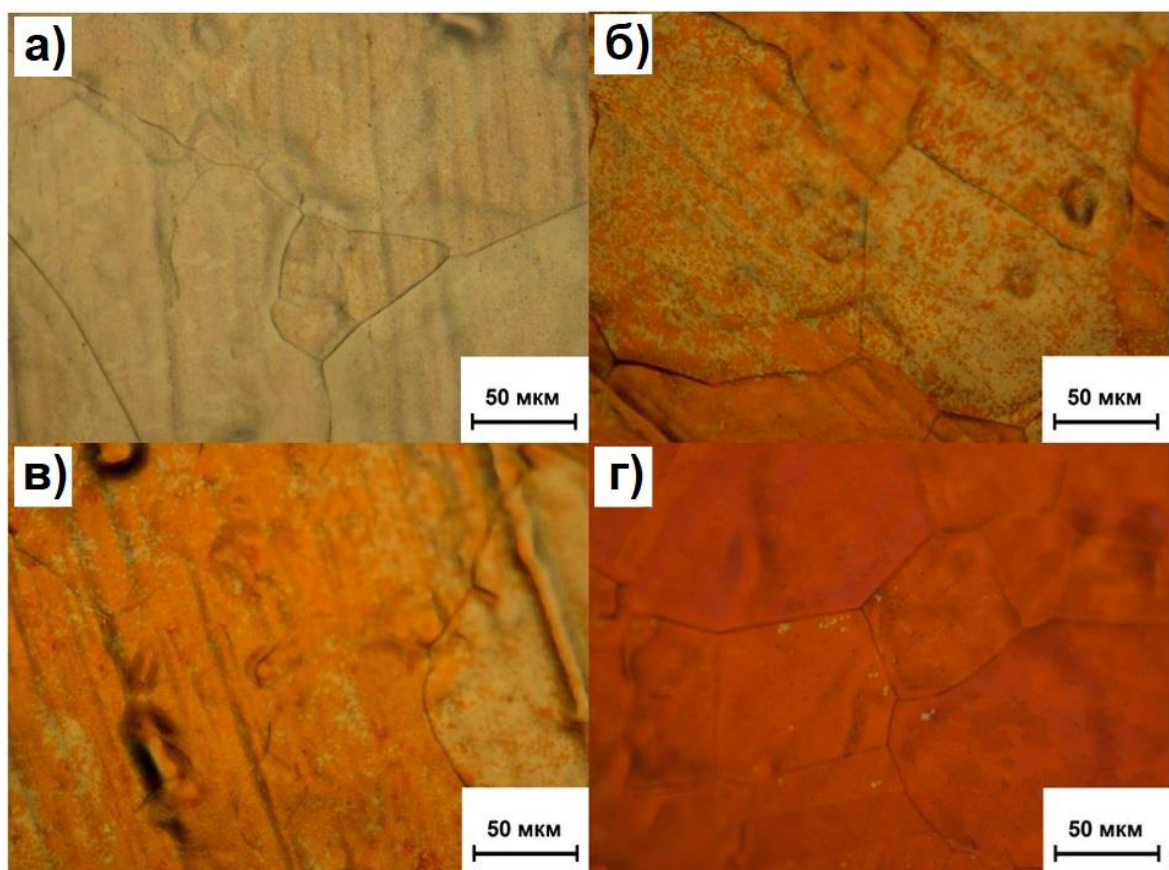


Рис. 46. Оптический снимок поверхности окисленной медной подложки после снятия несколькослойного графена методом Гр/ПЭТ/ЭВА-мех.стаб.: (а) исходный без снятия графена; (б) температура спекания 110°C; (в) температура спекания 150°C; (г) температура спекания 190°C.

Из представленных данных можно заключить, что механическое разделение даже со стабилизацией подложек приводит к существенному повреждению графеновых покрытий. При полном переносе графеновых слоев их сопротивление увеличивается с 1,5 кОм/□ до 7-8 кОм/□. Для уменьшения механических деформации возможно применение полимеров с более сильной адгезией к графену или развитие электрохимических способов отделения меди [139]. Увеличение количества графеновых слоев на меди не приводит к уменьшению сопротивления, так как сопротивление пленок определяется нижним сплошным слоем.

5.1 Влияние ориентации зерна меди на перенос графена

Зависимость кинетики роста графена, его дефектности и структуры от материала подложки, ориентации кристаллитов, их строения и прочего, широко освещена в научной литературе. Еще одним крайне важным параметром является адгезия графена к подложке. Для механического переноса с использованием полимера, сила адгезии является, первостепенным параметром, определяющим успех переноса. Энергия данного межмолекулярного взаимодействия зависит от материала подложки. К примеру, для меди (Cu) она составляет 0.72 Дж/м^2 , а для кремния (Si) 0.45 Дж/м^2 [94]. Однако, вопрос о влиянии ориентации кристаллитов на силу взаимодействия между подложкой и графеном до сих пор не разрешен в литературе. В данной главе проведен анализ сил взаимодействия графена с зернами медной каталитической подложки, имеющими различную ориентацию.

Основная цель развития механических методов переноса — это достижение минимального электрического сопротивления в получаемых пленках, соответствующего сопротивлению исходных синтезированных графеновых образцов. Таким образом, развитие технологических процедур сводится к минимизации повреждений графеновых плоскостей на стадиях склеивания полимера с графеном и стадии отделения от медной подложки. Влияние описанных эффектов тем сильнее, чем сильнее сила взаимодействия графена с медной подложкой роста. При переносе графена с химическим удалением подложки [82], вопрос силы взаимодействия не так важен, как в случае механического разделения.

В случае роста графена на меди, если не учитывать эффекты пассивации графеновых кристаллов водородом или атомами подложки, обсужденные ранее, взаимодействия графеновой плоскости с медной поверхностью происходит за счет диполь-дипольного (Ван-дер-Ваальсового) взаимодействия и должно зависеть от конфигурации атомов, которая различна для разных кристаллографических направлений. Данное взаимодействие изменяет конфигурацию атомов графеновой структуры, что и фиксировали авторы в работе [64].

Сильное влияние взаимодействия на перенос механическим методом может быть использовано для экспериментального анализа сил взаимодействия графена с различными кристаллическими гранями меди. Данный анализ было предложено проводить на поликристаллической фольге, так как в данном случае автоматически снимается вопрос об идентичности условий синтеза и последующих воздействий при переносе, для различных образцов. Построение карт форм и ориентаций зёрен меди и анализ полимер-графеновых композитов, позволяет однозначно идентифицировать области меди, с которых производился перенос графена.

В экспериментах методом CVD на меди был синтезирован несколько-слойный графен со сплошным покрытием. После синтеза был проведен анализ размера кристаллических зерен меди и их ориентации методом ДОЭ(EBSD) (рис.47). На данной поликристаллической медной фольге (AlfaAesar 13382, чистота — 99.8%, толщина — 25 мкм), были выбраны области, максимально приближенные к основным кристаллографическим плоскостям элементарной ГЦК ячейки меди, и области с промежуточными кристаллическими ориентациями относительно поверхности меди. На рис. 47б представлен стандартный стереографический треугольник с отмеченными на нем областями. Участки 1, 4 и 5 обладают hkl индексами (001), (607) и (557) и близки к семействам основных плоскостей — {001}, {110} и {111}, в то время как области 2 и 3 соответствуют промежуточным — (209), (438). Для каждой из 5-и областей был проведен КР-анализ графенового покрытия.

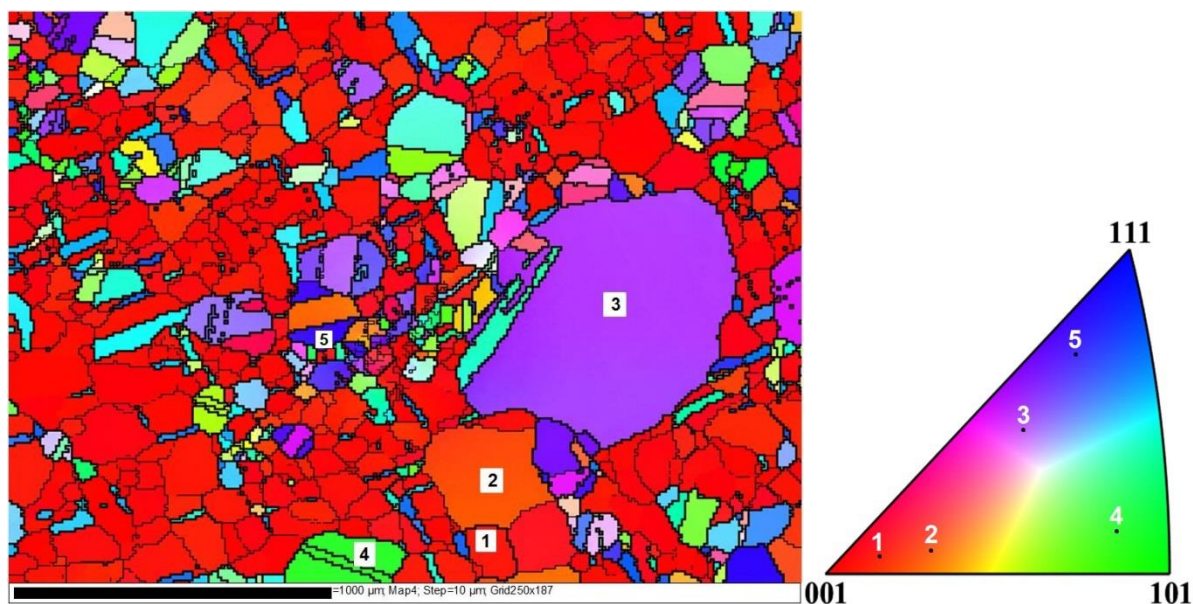


Рис. 47. ДОЭ(EBSD) снимок медной подложки, покрытой графеном. Стандартный стереографический треугольник с указанием выбранных областей (1–5).

Далее методом горячего прессования (при температуре спекания 190 °С) графен перенесли на полимер ПЭТ/ЭВА. Удаление медной подложки происходило путем механического отделения со стабилизацией. После этапа переноса, медная подложка была окислена на воздухе и исследована с помощью оптического микроскопа. Для выбранных ранее зерен меди был произведен подсчет площади, занимаемой графеном, оставшемся после переноса. Полученные данные объединены в таблицу 5.

Таблица 5. Данные для выбранных участков 1–5. Индексы Миллера; спектроскопия КРС: положение и ширина на полувысоте 2D линии, соотношения $I(D)/I(G)$ и $I(2D)/I(G)$; доля оставшегося графена; электрическое сопротивление.

Участок	Индексы Миллера (HKL)	2D, см^{-1} FWHM, см^{-1}	$I(D)/I(G)$	$I(2D)/I(G)$	Оставшийся графен, %	R, $\Omega/\text{кв}$
1	001	2705 73	0,01	0,45	1,51	7232
2	209	2701 72	0,05	0,59	0,34	14183
3	438	2707 73	0,05	0,53	0,03	520
4	607	2707 70	0,04	0,53	1,76	3787
5	557	2698 68	0,05	0,74	0,93	-

Полученные КРС спектры соответствуют несколькослойному графену с различной степенью дефектности. Самой высокой дефектностью обладают области 2, 3 и 5 ($I(D)/I(G) = 0,05$), а самой низкой — область 1 ($I(D)/I(G) = 0,01$). Области с минимальной дефектностью соответствуют ориентации близкой к основной (001), все остальные области имеют близкие отношения $I(D)/I(G)$. Анализ доли оставшегося на подложке графена для различных зерен показал, что хуже всего графен перенесся с участков 1, 4 и 5, это зерна близкие к основным ориентациям. Гораздо меньше остаточного графена на поверхности участков 2 и 3 - зерна с промежуточными ориентациями.

Анализ микрорельефа подложки рис. 48 показал, что поверхность состоит из ступеней с различными характерными размерами, зависящими от кристаллической ориентации участка [140].

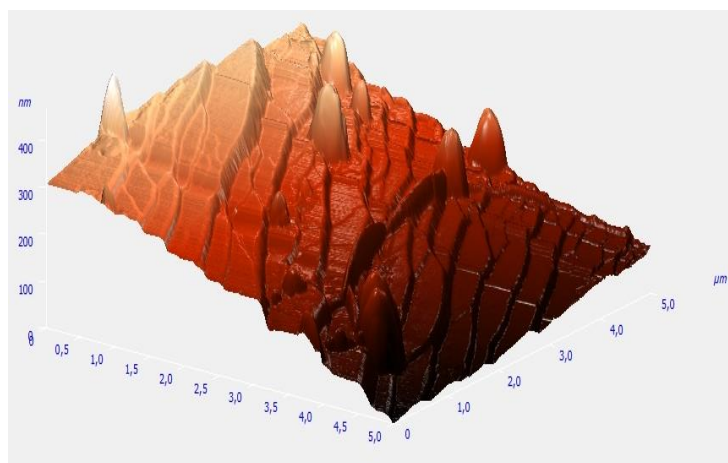


Рис. 48. Изображение фрагмента кристаллита меди, полученное с помощью АСМ.

В результате действия термопресса, на полимере отпечаталась зеркальная картина расположения всех зерен медной подложки. Было измерено электрическое сопротивление для выбранных участков, перенесенного графена. Электрическое сопротивление образцов измерялось при помощи анализатора полупроводниковых структур Keithley 4200-SCS. В связи с относительно крупным размером наконечников электродов (25 — 50 мкм), были взяты самые большие участки перенесенного графена, соответствующие следующим областям: 1, 2, 3 и 4. Удельное сопротивление представлено в таблице 4. Для получения количественного значения, была использована формула расчета сопротивления ($R_{\text{кв}}$) тонких пленок:

$$R_{\text{кв}} = R * (W/L),$$

где R - измеренное сопротивление, L - расстояние между электродами, W – ширина электродов. Минимальным сопротивлением обладает участок под номером 3: $R_{\text{кв}} = 520$ Ом/кв. Данная область является единственной, где графен был практически полностью перенесен: доля оставшегося графена составляет всего 0,025%.

Термическая обработка медной подложки перед стадией роста приводит к укрупнению зёрен и их переориентации [141]. В настоящей главе выбраны условия отжига (1070 °С, 30 мин, в атмосфере водорода), при которых зерна меди имеют

достаточный для анализа и измерений размер, и при этом имеют различные ориентации относительно поверхности. Так же во время отжига меди, при температурах близких к температуре плавления, происходит изменение морфологии поверхности. При температурах выше 800°C на поверхности меди формируется псевдожидкий слой [142–144], что приводит к сглаживанию поверхностных дефектов и формированию, при последующем охлаждении, ступенчатой структуры, плоскости которой соответствуют кристаллографическим направлениям меди [145]. На поверхностях, ориентация которых соответствует основным кристаллографическим направлениям меди, формируются ступени только в местах с развитым рельефом и присутствуют области с поверхностями близкими к атомарно гладким [145]. В случае, когда ориентация поверхности не соответствует основной, ступени могут формироваться даже на областях со слабо развитым рельефом. Наличие пиков на рис. 48, может быть связано с наличием наночастиц на поверхности, либо может быть объяснено изменением фазового объема поверхности при окислении меди на воздухе в местах дефектов в графене.

Таким образом, поверхность меди имеет рельеф, связанный с шероховатостью поверхности и микрорельеф, обусловленный кристаллической огранкой. При росте графеновых кристаллов микрорельеф сглаживается за счет формирования псевдожидкого слоя на поверхности. Тем не менее, кинетика роста как показывают многие авторы [146] существенно зависит от ориентации, что видимо, определяется не морфологией поверхности, а энергией взаимодействия углеродных фрагментов с поверхностью, которая зависит от поверхностной конфигурации атомов. При охлаждении подложки, после стадии синтеза из псевдожидкого слоя начинает формироваться ступенчатая структура (рис. 49). Это должно приводить к деформации графеновых кристаллитов, лежащих на поверхности меди. Согласно данным полученным при анализе методом АСМ, графен повторяет ступенчатую структуру меди, однако радиус кривизны изгиба графеновых листов не может быть нулевым. Следовательно, в точках перегиба должно происходить отслаивание

графена от каталитической подложки. Этот эффект тем сильнее, чем более развита ступенчатая кристаллическая структура поверхности.



Рис. 49. Схематичное изображение смены рельефа меди при охлаждении.

Графен, растущий на различно ориентированных поверхностях меди, имеет различную степень дефектности, что связано с изменением силы взаимодействия с поверхностью, а значит и скорости диффузии, процессов сорбции и десорбции углеродных фрагментов. В литературе показано, что наиболее высокое качество графена достигается на плоскости (111), которой соответствует минимальная свободная энергия поверхности, и соответственно сила взаимодействия с графеном. Далее эта энергия повышается для плоскости (001) и максимальная для (110). При формировании ступенчатой огранки происходит дополнительное повреждение графеновых слоев, что приводит к тому, что графен, растущий на неосновных гранях, имеет более высокую дефектность. В нашем случае только одна плоскость (участок 1) имеет наиболее близкую ориентацию к основному направлению (001). Остальные проанализированные области повернуты относительно основных направлений. Согласно данным Рамановской спектроскопии, дефектность графена в точке 1 минимальна ($I(D)/I(G) = 0,01$), в то время как для всех остальных точек значение $I(D)/I(G)$ в 4-5 раз выше. Увеличение степени дефектности графена при деформациях, связанных с кристаллизацией поверхностных слоев меди, компенсируется частичным разделением графенового слоя и медной подложки, что в свою очередь приводит к менее дефектному переносу механическими методами. Из данных Таблицы 4 видно, что процент оставшегося на меди графена, выше для участков более близких к основным кристаллографическим направлениям, по

сравнению, с участками, имеющими промежуточные ориентации. При этом для участков близких к основным кристаллографическим направлениям (5(557), 1(001) и 4(607)) доля оставшегося графена увеличивается с увеличением поверхностной энергии этих областей (для ГЦК решетки меди соотношение поверхностных энергий $E_s(111) < E_s(001) < E_s(101)$ [65]).

5.2 Заключение по главе

В данной главе представлено экспериментальное исследование влияния условий переноса на электрическое сопротивление графен-полимерных композитов. Проведено сравнение проводимости полимер-графеновых пленок, полученных различными методами с использованием ПММА и ПЭТ/ЭВА. Показано, что основными механизмами повреждения графеновых пленок, при переносе на термополимер с механическим разделением являются: термическое расширение и сжатие системы полимер – графеновый слой ($\Delta R/R \sim 0,5$); формирование газовых пузырей на интерфейсе графен – термополимер ($\Delta R/R \sim 3$); деформация образцов при разделении ($\Delta R/R \sim$ от 7 и выше). Предложена процедура стабилизации подложек при механическом отделении меди, которая позволяет снизить повреждения графеновой пленки. Проведена оптимизация процесса переноса по температуре запекания для полимера ПЭТ/ЭВА. В работе предложена методология анализа адгезии графена к меди, при механическом переносе графена на термополимер. Показано, что при механическом переносе степень переноса на зернах с различной ориентацией различаются. Показано что степень переноса графена с поверхности меди меньше для зерен соответствующих основным кристаллографическим направлениям, чем для зерен с промежуточными ориентациями. Эффект объяснен, частичным отслаиванием графена от меди, за счет формирования микрорельефа поверхности при кристаллизации поверхностного псевдожидкого слоя меди при охлаждении, после стадии отжига и роста графена. Отделение графена от меди приводит к ослаблению силы адгезии к медной поверхности, что позволяет существенно снизить повреждения графена при переносе на термополимер с механическим разделением.

Заключение

В настоящей работе на основании литературных данных и экспериментальной апробации разработана методика, позволяющая определить качество синтезированного графенового покрытия и степень его переноса на термополимер.

Представлены результаты экспериментальных исследований эволюции текстуры поверхности меди (Alfa Aesar 13382) в процессе отжига в условиях, соответствующих синтезу графена из метана. Отжиг производился при различных температурах, временах выдержки и в различных атмосферах. Показано, что на начальном этапе отжига происходит изменение ориентации зерен на поверхности фольги с произвольной на ориентацию (001), при этом размеры зерен вырастают до 150 - 250 мкм. При последующем отжиге происходит рост зерен до размеров порядка миллиметра и более с изменением ориентации на (111). Описанная выше кинетика рекристаллизации объяснена различными вкладами поверхностных и внутренних напряжений в кристаллах меди. Стабилизация кристаллической решетки с гранями (001), объяснена наличием внутренних деформаций, связанных с процессом производства фольги и наличием примеси кислорода в меди. Показано, варьируя параметры предварительной термической обработки можно формировать текстуру меди с ориентацией поверхностных зерен в направлениях близких к (001) с характерными размерами сравнимыми с толщиной фольги, либо монокристаллической пленки с ориентацией (111). Таким образом, представлена методика формирования определенной текстуры поверхности медной подложки в процессах синтеза графена методом химического осаждения из газовой фазы.

Проведен анализ влияния ключевых параметров синтеза (температура, состав газовой смеси), на параметры графеновых покрытий, полученных методом AP-CVD на меди с использованием метана в качестве источника углерода, аргона и водорода в качестве буферных газов в широком диапазоне параметров. Показано, что при увеличении концентрации метана растет степень покрытия меди графеновыми структурами и дефектность графена. При повышении температуры синтеза с 930 до 1070°C происходит уменьшение количества слоев графеновых покрытий и

уменьшение дефектности, увеличивается степень покрытия меди графеном. Показано, что изменение концентрации водорода немонотонно влияет на степень покрытия подложки графеном. Влияние водорода в смеси определяется несколькими процессами. Один из которых – рост и травление графеновых структур в результате взаимодействия продуктов диссоциации метана и водорода. Скорости данных процессов определяются соотношением концентраций метана к водороду в смеси синтеза. Второй – пассивация растущих графеновых слоев атомами водорода, что ослабляет взаимодействие с медной каталитической подложкой. Данный процесс зависит от парциального давления водорода. Изменение степени пассивации графеновых доменов атомами водорода, приводит к изменению динамики синтеза графенового слоя и изменению формы графеновых кристаллов. Таким образом, при различных парциальных давлениях водорода, максимальная скорость роста графеновых слоев реализуются при различных соотношениях CH_4/H_2 . Также определена энергия активации роста графена. Определены скорости роста и интенсивности зародышеобразования графеновых 2D-кристаллов с помощью модели Джонсона - Мела - Аврами – Колмогорова, приведенной к двумерному виду.

Экспериментально исследовано влияния условий переноса на электрическое сопротивление графен-полимерных композитов. Проведено сравнение проводимости полимер-графеновых пленок, полученных различными методами с использованием ПММА и ПЭТ/ЭВА полимеров. Показано, что основными механизмами повреждения графеновых пленок, при переносе на полимер ПЭТ/ЭВА с механическим разделением являются: термическое расширение и сжатие системы полимер – графеновый слой; формирование газовых пузырей на интерфейсе графен – термополимер; деформация образцов при разделении. Предложена процедура стабилизации подложек при механическом отделении меди, которая позволяет снизить повреждения графеновой пленки. Проведена оптимизация процесса переноса по температуре запекания для полимера ПЭТ/ЭВА. В работе предложена методология анализа адгезии графена к меди, при механическом переносе графена

на термополимер. Показано, что при механическом переносе степень переноса на зернах с различной ориентацией различаются. Степень переноса графена на полимер возрастает при приближении к основным ориентациям зерен относительно поверхности соответствующих (001, 111, 110). Данный эффект объяснен частичным отрывом графеновой плоскости от медной поверхности за счет формирования микрорельефа при кристаллизации псевдожидких поверхностных слоев меди во время охлаждения образцов после стадии синтеза.

Выводы

1. Развита методика APCVD синтеза графена на медной подложке с использованием метана, аргона и водорода, позволяющая получать сплошные и островковые графеновые пленки с различными степенью покрытия, степенью дефектности $I(D)/I(G) = 0,01-0,33$ и количеством слоев. Экспериментально показано, что в зависимости от соотношения расходов газов метана и водорода в смеси синтеза графеновые 2D-кристаллы меняют свою форму с произвольной на симметричную гексагональную.
2. Для оптимальных условий синтеза определены термодинамические параметры. С помощью модели Джонсона - Мела - Аврами - Колмогорова, приведенной к двумерному виду определены скорости роста ($v = 2,22-3,03$ мкм/мин) и интенсивности зародышеобразования ($J = 0,021-0,023$ мкм⁻²мин⁻¹) графеновых 2D-кристаллов. По полученным экспериментальным данным определена энергия активации роста графена (1,17 эВ).
3. В результате исследования эволюции текстуры поверхности медной фольги Alfa Aesar 13382 в процессе её термической обработки в атмосфере водорода при температурах, близких к точке плавления меди, обнаружено, что в течение 30 мин отжига исходно произвольно ориентированные зерна меди со средним размером 12 мкм увеличиваются до размеров 150-250 мкм и приобретают выделенную ориентацию (001) к поверхности. Дальнейший отжиг приводит к росту зерен до размеров порядка миллиметра с доминирующей ориентацией (111). На начальном этапе отжига скорость роста зерен составила порядка 3 мкм/мин, что по оценкам соответствует скорости самодиффузии меди в данных условиях.
4. Основными факторами, приводящими к повреждению графеновых пленок и увеличению их сопротивления при переносе методом горячего прессования на полимер ПЭТ/ЭВА с механическим разделением, являются: температурное напряжение системы «полимер – графеновый слой» ($\Delta R/R \sim 0,5$); формирование газовых пузырей на интерфейсе «графен – термополимер» ($\Delta R/R \sim 3$); деформация образцов при разделении ($\Delta R/R > 7$). Степень переноса графена с поверхности меди

для зерен, соответствующих основным кристаллографическим направлениям, меньше, чем для зерен с промежуточными ориентациями.

Список литературы

1. Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и родственные наноформы углерода. УРСС, 2012.
2. Morozov S. V et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 100, № 1.
3. Lee C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // *Science* (80-.). 2008. Vol. 321, № 5887. P. 385–388.
4. Balandin A.A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8, № 3. P. 902–907.
5. Nair R.R. et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene // *Science*. 2008. Vol. 320, № 5881. P. 1308.
6. Bulusheva L.G. et al. Electronic Structure of Nitrogen- and Phosphorus-Doped Graphenes Grown by Chemical Vapor Deposition Method // *Materials* (Basel). MDPI AG, 2020. Vol. 13, № 5. P. 1173.
7. Novoselov K.S. et al. A roadmap for graphene // *Nature*. 2012. Vol. 490, № 7419. P. 192–200.
8. Fedoseeva Y. V., Okotrub A. V. Scientific Achievements in Studying Graphene and Related Structures // *J. Struct. Chem.* Pleiades Publishing, 2018. Vol. 59, № 4. P. 755–758.
9. Novoselov K.S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. 2004. Vol. 306, № 5696. P. 666–669.
10. Viculis L.H., Mack J.J., Kaner R.B. A chemical route to carbon nanoscrolls // *Science*. 2003. Vol. 299, № 5611. P. 1361.
11. Park S., Ruoff R.S. Chemical methods for the production of graphenes // *Nat. Nanotechnol.* 2009. Vol. 4, № 4. P. 217–224.
12. Reina A. et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition // *Nano Lett.* 2009. Vol. 9, № 1. P. 30–35.
13. Wu Z.S. et al. Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation // *ACS Nano*. 2009. Vol. 3, № 2. P. 411–417.
14. Jiao L. et al. Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons // *Nat.*

Nanotechnol. Nature Publishing Group, 2010. Vol. 5, № 5. P. 321–325.

15. Xin G. et al. A graphene sheet exfoliated with microwave irradiation and interlinked by carbon nanotubes for high-performance transparent flexible electrodes // Nanotechnology. 2010. Vol. 21, № 40.
16. Bhuyan M.S.A. et al. Synthesis of graphene // Int. Nano Lett. Springer Science and Business Media LLC, 2016. Vol. 6, № 2. P. 65–83.
17. Sutter P. Epitaxial graphene: How silicon leaves the scene // Nat. Mater. Nature Publishing Group, 2009. Vol. 8, № 3. P. 171–172.
18. Forbeaux I., Themlin J., Debever J. Heteroepitaxial graphite on Interface formation through conduction-band electronic structure // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 1998. Vol. 58, № 24. P. 16396–16406.
19. Berger C. et al. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108, № 52. P. 19912–19916.
20. Banerjee B.C., Hirt T.J., Walker P.L. Pyrolytic carbon formation from carbon suboxide // Nature. 1961. Vol. 192, № 4801. P. 450–451.
21. Davis R.F. et al. Thin Film Deposition and Microelectronic and Optoelectronic Device Fabrication and Characterization in Monocrystalline Alpha and Beta Silicon Carbide // Proc. IEEE. 1991. Vol. 79, № 5. P. 677–701.
22. Kedzierski J. et al. Epitaxial graphene transistors on SiC substrates // Device Research Conference - Conference Digest, DRC. 2008. P. 25–26.
23. Lin Y.M. et al. 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene // Science. 2010. Vol. 327, № 5966. P. 662.
24. Novoselov K.S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene // Nature. 2005. Vol. 438, № 7065. P. 197–200.
25. Shang N.G. et al. Catalyst-Free Efficient Growth, Orientation and Biosensing Properties of Multilayer Graphene Nanoflake Films with Sharp Edge Planes // Adv. Funct. Mater. 2008. Vol. 18, № 21. P. 3506–3514.
26. Obraztsov A.N. et al. DC discharge plasma studies for nanostructured carbon CVD // Diam. Relat. Mater. 2003. Vol. 12, № 3–7. P. 917–920.
27. Wang J. et al. Synthesis of carbon nanosheets by inductively coupled radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition // Carbon N. Y. Elsevier Ltd, 2004. Vol. 42, № 14. P. 2867–2872.
28. Chhowalla M. et al. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90, № 10. P. 5308–5317.

29. Casiraghi C. et al. Dynamic roughening of tetrahedral amorphous carbon // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 91, № 22.
30. Arkhipov V.E. et al. Optimization of Parameters of Graphene Synthesis on Copper Foil at Low Methan Pressure // *J. Struct. Chem.* Pleiades Publishing, 2018. Vol. 59, № 4. P. 759–765.
31. Nikolaev D. V. et al. Chemical Vapor Deposition Synthesis of Large-Area Graphene Films // *J. Struct. Chem.* Pleiades Publishing, 2018. Vol. 59, № 4. P. 766–772.
32. Lee J. et al. RF performance of pre-patterned locally-embedded-back-gate graphene device // *Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM.* 2010.
33. Methane coupling at low temperatures on Ru(0001) and Ru(1120) catalysts. *Catalysis Letters*, 1994. Vol. 25. P. 75–86.
34. Li X. et al. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling // *Nano Lett.* 2009. Vol. 9, № 12. P. 4268–4272.
35. Kim K.S. et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes // *Nature.* 2009. Vol. 457, № 7230. P. 706–710.
36. Liu W. et al. Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition // *Carbon N. Y.* 2011. Vol. 49, № 13. P. 4122–4130.
37. Li X. et al. Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process // *Nano Lett.* 2010. Vol. 10, № 11. P. 4328–4334.
38. Losurdo M. et al. Graphene CVD growth on copper and nickel: Role of hydrogen in kinetics and structure // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. Vol. 13, № 46. P. 20836–20843.
39. Henkelman G., Arnaldsson A., Jónsson H. Theoretical calculations of CH₄ and H₂ associative desorption from Ni(111): Could subsurface hydrogen play an important role? // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 124, № 4.
40. Wang G.-C., Nakamura J. Structure Sensitivity for Forward and Reverse Water-Gas Shift Reactions on Copper Surfaces: A DFT Study // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. Vol. 1, № 20. P. 3053–3057.
41. Greeley J., Mavrikakis M. Surface and subsurface hydrogen: Adsorption properties on transition metals and near-surface alloys // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109, № 8. P. 3460–3471.
42. Muñoz R., Gómez-Aleixandre C. Review of CVD Synthesis of Graphene // *Chem. Vap. Depos.* 2013. Vol. 19, № 10-11-12. P. 297–322.
43. Zhang W. et al. First-principles thermodynamics of graphene growth on Cu surfaces // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115, № 36. P. 17782–17787.

44. Au C.T., Ng C.F., Liao M.S. Methane dissociation and syngas formation on Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, and Au: A theoretical study // *J. Catal. Academic Press Inc.*, 1999. Vol. 185, № 1. P. 12–22.
45. Galea N.M., Knapp D., Ziegler T. Density functional theory studies of methane dissociation on anode catalysts in solid-oxide fuel cells: Suggestions for coke reduction // *J. Catal.* 2007. Vol. 247, № 1. P. 20–33.
46. Blaylock D.W. et al. Computational Investigation of Thermochemistry and Kinetics of Steam Methane Reforming on Ni(111) under Realistic Conditions // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113, № 12. P. 4898–4908.
47. Jones G. et al. Scaling relationships for adsorption energies of C₂ hydrocarbons on transition metal surfaces // *Chem. Eng. Sci.* 2011. Vol. 66, № 24. P. 6318–6323.
48. Skibbe O. et al. Ethene stabilization on Cu(111) by surface roughness // *J. Chem. Phys.* 2009. Vol. 131, № 2.
49. Zeigarnik A. V, Valdés-Pérez R.E., Myatkovskaya O.N. C–C Bond Scission in Ethane Hydrogenolysis // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104, № 45. P. 10578–10587.
50. Marinova T.S., Stefanov P.K. Adsorption and thermal evolution of acetylene on a Cu(100) surface // *Surf. Sci.* 1987. Vol. 191, № 1–2. P. 66–74.
51. Avery N.R. Adsorption and reactivity of acetylene on a copper(110) surface // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. Vol. 107, № 23. P. 6711–6712.
52. Öberg H. et al. Adsorption and Cyclotrimerization Kinetics of C₂H₂ at a Cu(110) Surface // *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116, № 17. P. 9550–9560.
53. Riikonen S. et al. The Role of Stable and Mobile Carbon Adspecies in Copper-Promoted Graphene Growth // *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116, № 9. P. 5802–5809.
54. Gao J., Zhao J., Ding F. Transition metal surface passivation induced graphene edge reconstruction // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 14. P. 6204–6209.
55. Sun Z. et al. Low band gap polycyclic hydrocarbons: From closed-shell near infrared dyes and semiconductors to open-shell radicals // *Chemical Society Reviews. Royal Society of Chemistry*, 2012. Vol. 41, № 23. P. 7857–7889.
56. Han G.H. et al. Influence of Copper Morphology in Forming Nucleation Seeds for Graphene Growth // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11, № 10. P. 4144–4148.
57. Yang F. et al. A facile method to observe graphene growth on copper foil // *Nanotechnology.* 2012. Vol. 23, № 47.
58. Luo Z. et al. Effect of Substrate Roughness and Feedstock Concentration on Growth of Wafer-Scale Graphene at Atmospheric Pressure // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23, № 6. P. 1441–1447.

59. Chen H., Zhu W., Zhang Z. Contrasting behavior of carbon nucleation in the initial stages of graphene epitaxial growth on stepped metal surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2010. Vol. 104, № 18.
60. Wood J.D. et al. Effects of Polycrystalline Cu Substrate on Graphene Growth by Chemical Vapor Deposition // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11, № 11. P. 4547–4554.
61. Orofeo C.M. et al. Influence of Cu metal on the domain structure and carrier mobility in single-layer graphene // *Carbon N. Y.* 2012. Vol. 50, № 6. P. 2189–2196.
62. Rasool H.I. et al. Continuity of graphene on polycrystalline copper // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11, № 1. P. 251–256.
63. Liu L. et al. Graphene Oxidation: Thickness-Dependent Etching and Strong Chemical Doping // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8, № 7. P. 1965–1970.
64. Frank O. et al. Interaction between graphene and copper substrate: The role of lattice orientation // *Carbon N. Y.* 2014. Vol. 68. P. 440–451.
65. Wen Y.N., Zhang J.M. Surface energy calculation of the fcc metals by using the MAEAM // *Solid State Commun.* 2007. Vol. 144, № 3–4. P. 163–167.
66. Hu J. et al. Roles of oxygen and hydrogen in crystal orientation transition of copper foils for high-quality graphene growth // *Sci. Rep. Nature Publishing Group*, 2017. Vol. 7.
67. Xu X. et al. Ultrafast epitaxial growth of metre-sized single-crystal graphene on industrial Cu foil // *Sci. Bull. Science in China Press*, 2017. Vol. 62, № 15. P. 1074–1080.
68. Bonaccorso F. et al. Graphene photonics and optoelectronics // *Nat. Photonics.* 2010. Vol. 4, № 9. P. 611–622.
69. Nikolaev D. V. et al. Graphene films as a basis for creating flexible transparent electrodes // *AIP Conference Proceedings. American Institute of Physics Inc.*, 2018. Vol. 2041.
70. Li X. et al. Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133, № 9. P. 2816–2819.
71. Verma V.P. et al. Large-area graphene on polymer film for flexible and transparent anode in field emission device // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 96, № 20.
72. Ren Y. et al. An improved method for transferring graphene grown by chemical vapor deposition // *Nano.* 2012. Vol. 7, № 1.
73. Bajpai R. et al. Facile one-step transfer process of graphene // *Nanotechnology.* 2011. Vol. 22, № 22.

74. Wang Y. et al. Electrochemical Delamination of CVD-Grown Graphene Film: Toward the Recyclable Use of Copper Catalyst // *ACS Nano*. 2011. Vol. 5, № 12. P. 9927–9933.
75. Antonova I. V. et al. Comparison of various methods for transferring graphene and few layer graphene grown by chemical vapor deposition to an insulating SiO₂/Si substrate // *Semiconductors*. Maik Nauka-Interperiodica Publishing, 2014. Vol. 48, № 6. P. 804–808.
76. Timofeev V.B. et al. Preparation of transparent conducting films from CVD graphene by lamination and their characterization // *Nanotechnologies Russ.* Maik Nauka-Interperiodica Publishing, 2017. Vol. 12, № 1–2. P. 62–65.
77. Marta B. et al. Efficient etching-free transfer of high quality, large-area CVD grown graphene onto polyvinyl alcohol films // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2016. Vol. 363. P. 613–618.
78. Lee J.N., Park C., Whitesides G.M. Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices // *Anal. Chem.* 2003. Vol. 75, № 23. P. 6544–6554.
79. Clarson S.J., Semlyen J.A. *Siloxane Polymers* // Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ. 1993.
80. Reina A. et al. Transferring and Identification of Single- and Few-Layer Graphene on Arbitrary Substrates // *J. Phys. Chem. C*. 2008. Vol. 112, № 46. P. 17741–17744.
81. Li X. et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes // *Nano Lett.* 2009. Vol. 9, № 12. P. 4359–4363.
82. Suk J.W. et al. Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates // *ACS Nano*. 2011. Vol. 5, № 9. P. 6916–6924.
83. Pirkle A. et al. The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO₂ // *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 99, № 12.
84. Kedzierski J. et al. Graphene-on-insulator transistors made using C on Ni chemical-vapor deposition // *IEEE Electron Device Lett.* 2009. Vol. 30, № 7. P. 745–747.
85. Cheng Z. et al. Toward Intrinsic Graphene Surfaces: A Systematic Study on Thermal Annealing and Wet-Chemical Treatment of SiO₂-Supported Graphene Devices // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11, № 2. P. 767–771.
86. Wang Y. et al. Interface Engineering of Layer-by-Layer Stacked Graphene Anodes for High-Performance Organic Solar Cells // *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23, № 13. P. 1514–1518.
87. Chen X.D. et al. High-quality and efficient transfer of large-area graphene films onto

different substrates // Carbon N. Y. 2013. Vol. 56. P. 271–278.

88. Bae S. et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes // Nat. Nanotechnol. 2010. Vol. 5, № 8. P. 574–578.
89. Sutter P.W., Flege J.I., Sutter E.A. Epitaxial graphene on ruthenium // Nat. Mater. Nature Publishing Group, 2008. Vol. 7, № 5. P. 406–411.
90. Hong S.K. et al. Carboxylic group as the origin of electrical performance degradation during the transfer process of CVD growth graphene // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159, № 4.
91. Lock E.H. et al. High-Quality Uniform Dry Transfer of Graphene to Polymers // Nano Lett. 2012. Vol. 12, № 1. P. 102–107.
92. Lock E.H. et al. Surface Composition, Chemistry, and Structure of Polystyrene Modified by Electron-Beam-Generated Plasma // Langmuir. 2010. Vol. 26, № 11. P. 8857–8868.
93. Liu L.-H., Yan M. Simple Method for the Covalent Immobilization of Graphene // Nano Lett. 2009. Vol. 9, № 9. P. 3375–3378.
94. Yoon T. et al. Direct Measurement of Adhesion Energy of Monolayer Graphene As-Grown on Copper and Its Application to Renewable Transfer Process // Nano Lett. 2012. Vol. 12, № 3. P. 1448–1452.
95. Jung W. et al. Ultraconformal Contact Transfer of Monolayer Graphene on Metal to Various Substrates // Adv. Mater. 2014. Vol. 26, № 37. P. 6394–6400.
96. Juang Z.Y. et al. Graphene synthesis by chemical vapor deposition and transfer by a roll-to-roll process // Carbon N. Y. Elsevier Ltd, 2010. Vol. 48, № 11. P. 3169–3174.
97. Kang J. et al. Efficient Transfer of Large-Area Graphene Films onto Rigid Substrates by Hot Pressing // ACS Nano. 2012. Vol. 6, № 6. P. 5360–5365.
98. Jia C. et al. Direct optical characterization of graphene growth and domains on growth substrates // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2012. Vol. 2.
99. Chen S. et al. Oxidation Resistance of Graphene-Coated Cu and Cu/Ni Alloy // ACS Nano. 2011. Vol. 5, № 2. P. 1321–1327.
100. Zhou X. Graphene Oxidation Barrier Coating // Undergrad. Honor. Theses. 2011.
101. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. Физические величины: Справочник / ed. Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. Энергоатомиздат, 1991.
102. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Наука, 1972.
103. Ni Z. et al. Raman spectroscopy and imaging of graphene // Nano Res. Springer

Nature, 2008. Vol. 1, № 4. P. 273–291.

104. Ferrari A.C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97, № 18.
105. Ferrari A.C., Basko D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene // Nature Nanotechnology. Nature Publishing Group, 2013. Vol. 8, № 4. P. 235–246.
106. Malard L.M. et al. Raman spectroscopy in graphene // Physics Reports. North-Holland, 2009. Vol. 473, № 5–6. P. 51–87.
107. Beams R., Cançado L.G., Novotny L. Raman characterization of defects and dopants in graphene - IOPscience // J. Phys. Condens. Matter. 2015. Vol. 27, № 083002.
108. Smovzh D.V. et al. The synthesis of few-layered graphene by the arc discharge sputtering of a Si-C electrode // Carbon N. Y. 2017. Vol. 112. P. 97–102.
109. ВАРЮХИН В.Н. et al. Возможности метода дифракции обратнорассеянных электронов для анализа структуры деформированных материалов / ed. Ноткина С.Е. ПРОЕКТ «НАУКОВА КНИГА», 2014. 104 p.
110. Thompson C. V, Carel R. Texture development in polycrystalline thin films // Mater. Sci. Eng. B. 1995. Vol. 32, № 3. P. 211–219.
111. Carel R., Thompson C. V, Frost H.J. Computer simulation of strain energy effects vs surface and interface energy effects on grain growth in thin films // Acta Mater. Elsevier Ltd, 1996. Vol. 44, № 6. P. 2479–2494.
112. Thompson C. V, Carel R. Stress and grain growth in thin films // J. Mech. Phys. Solids. Elsevier Ltd, 1996. Vol. 44, № 5. P. 657–673.
113. Lee H., Lopatin S.D., Wong S.S. Correlation of stress and texture evolution during self- and thermal annealing of electroplated Cu films // Proceedings of the IEEE 2000 International Interconnect Technology Conference, IITC 2000. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2000. P. 114–116.
114. Brongersma S.H. et al. Grain growth, stress, and impurities in electroplated copper // J. Mater. Res. 2002. Vol. 17, № 3. P. 582–589.
115. Zhang J.M., Xu K.W., Ji V. Competition between surface and strain energy during grain growth in free-standing and attached Ag and Cu films on Si substrates // Appl. Surf. Sci. Elsevier, 2002. Vol. 187, № 1–2. P. 60–67.
116. Логинов Н.Ю., Котов В.В. Проявления текстуры в полуфабрикатах из меди. УрО РАН, 2006. P. 368–377.
117. LeClaire A.D. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, Vol. 26: Diffusion in Solid Metals and Alloys: 8.2 Diffusion tables for C, N, and O in metals. 1990. Vol. 26.

118. Butrymowicz D.B., Manning J.R., Read M.E. Diffusion in Copper and Copper Alloys. Part I. Volume and Surface Self-Diffusion in Copper // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1973. Vol. 2, № 3. P. 643–656.
119. Xu X. et al. A simple method to tune graphene growth between monolayer and bilayer // AIP Adv. American Institute of Physics Inc., 2016. Vol. 6, № 2.
120. Suzuki S., Terada Y., Yoshimura M. Suppression of Graphene Nucleation by Turning Off Hydrogen Supply Just before Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition Growth // Coatings. MDPI AG, 2017. Vol. 7, № 11. P. 206.
121. Dhingra S. et al. Chemical vapor deposition of graphene on large-domain ultra-flat copper // Carbon N. Y. Pergamon, 2014. Vol. 69. P. 188–193.
122. Zhang C. et al. Growth of umbrella-like millimeter-scale single-crystalline graphene on liquid copper // Carbon N. Y. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 150. P. 356–362.
123. Ullah Z. et al. A comparative study of graphene growth by APCVD, LPCVD and PECVD - IOPscience // Mater. Res. Express. 2018. Vol. 5, № 035606.
124. Zhang C. et al. Synthesis of large size uniform single-crystalline trilayer graphene on premelting copper // Carbon N. Y. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 122. P. 352–360.
125. Sun H. et al. Cooling Growth of Millimeter-Size Single-Crystal Bilayer Graphene at Atmospheric Pressure // J. Phys. Chem. C. American Chemical Society, 2016. Vol. 120, № 25. P. 13596–13603.
126. Fabiane M. et al. Raman spectroscopy and imaging of Bernal-stacked bilayer graphene synthesized on copper foil by chemical vapour deposition: growth dependence on temperature // J. Raman Spectrosc. John Wiley and Sons Ltd, 2017. Vol. 48, № 5. P. 639–646.
127. Mattevi C., Kim H., Chhowalla M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper // J. Mater. Chem. The Royal Society of Chemistry, 2011. Vol. 21, № 10. P. 3324–3334.
128. Zhang X. et al. Hydrogen-induced effects on the CVD growth of high-quality graphene structures // Nanoscale. 2013. Vol. 5, № 18. P. 8363–8366.
129. Vlassiouk I. et al. Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene // ACS Nano. 2011. Vol. 5, № 7. P. 6069–6076.
130. Kim H. et al. Activation energy paths for graphene nucleation and growth on Cu // ACS Nano. 2012. Vol. 6, № 4. P. 3614–3623.
131. Li P., Li Z., Yang J. Dominant Kinetic Pathways of Graphene Growth in Chemical Vapor Deposition: The Role of Hydrogen // J. Phys. Chem. C. 2017. Vol. 121, № 46. P. 25949–25955.
132. Chan C.C., Chung W.L., Woon W.Y. Nucleation and growth kinetics of multi-

- layered graphene on copper substrate // Carbon N. Y. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 135. P. 118–124.
133. Xing S. et al. Kinetic study of graphene growth: Temperature perspective on growth rate and film thickness by chemical vapor deposition // Chem. Phys. Lett. 2013. Vol. 580. P. 62–66.
 134. Colombo L. et al. Growth kinetics and defects of CVD graphene on Cu // ECS Transactions. 2010. Vol. 28, № 5. P. 109–114.
 135. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. матем. 1937. Vol. 1, № 3. P. 355–359.
 136. Kraus J. et al. Understanding the Reaction Kinetics to Optimize Graphene Growth on Cu by Chemical Vapor Deposition // Ann. Phys. 2017. Vol. 529, № 11. P. 1700029.
 137. Gao X. et al. Growth of graphene with large single-crystal domains by Ni foam-assisted structure and its high-gain field-effect transistors // Nanoscale Adv. Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 1, № 3. P. 1130–1135.
 138. Vegt A.K. van der (Anne K., Govaert L.E. (Leonard E. Polymeren : van keten tot kunststof. DUP Blue Print, 2003.
 139. Wang Y. et al. Electrochemical delamination of CVD-grown graphene film: Toward the recyclable use of copper catalyst // ACS Nano. 2011. Vol. 5, № 12. P. 9927–9933.
 140. Technology K.V.V.-M.I. of et al. 3.032 Mechanical behavior of materials.
 141. Yan Z. et al. Toward the Synthesis of Wafer-Scale Single-Crystal Graphene on Copper Foils // ACS Nano. 2012. Vol. 6, № 10. P. 9110–9117.
 142. Frenken J.W.M., Van Der Veen J.F. Observation of surface melting // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 54, № 2. P. 134–137.
 143. Nature B.C.-, 1978 undefined. Anisotropy of melting for cubic metals // Springer.
 144. Pakhnevich A.A., Golod S. V, Prinz V.Y. Surface melting of copper during graphene growth by chemical vapour deposition - IOPscience // J. Phys. D. Appl. Phys. 2015. Vol. 48, № 435303. P. 1–8.
 145. Wang Z.-J. et al. Direct Observation of Graphene Growth and Associated Copper Substrate Dynamics by *in Situ* Scanning Electron Microscopy // ACS Nano. 2015. Vol. 9, № 2. P. 1506–1519.
 146. Dong J. et al. Formation mechanism of overlapping grain boundaries in graphene chemical vapor deposition growth // Chem. Sci. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 8, № 3. P. 2209–2214.